

**Мурманская Областная Молодежная Общественная Экологическая
Организация "Природа и Молодежь"**

О Т Ч Е Т

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ
БИФЕНИЛОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ**

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ПРИРОДНО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ И ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ОЗЕР.....	6
1.1. Рельеф и геологическое строение.....	6
1.2. Климат.....	6
1.3. Растительность и почвенный покров.....	7
1.4. Гидрология и водный баланс.....	8
1.5. Термический и ледовый режим.....	8
1.6. Природный гидрохимический режим.....	9
1.7. Донные отложения.....	9
1.8. Микрофлора.....	10
1.9. Фитопланктон.....	10
1.10. Высшая водная растительность.....	10
1.11. Зоопланктон.....	11
2. СВОЙСТВА ПХБ, ТРАНСФОРМАЦИЯ ИХ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ И ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ.....	12
2.1. Структура и физико-химические свойства ПХБ.....	12
2.2. Миграция и трансформация ПХБ в природных средах.....	13
2.3. Биокумуляция и распределение ПХБ в природных условиях.....	14
3. ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ ПХБ В РОССИИ.....	16
3.1. Характеристика производства полихлорбифенилов.....	16
3.2. Общий уровень производства ПХБ.....	16
3.3. Потребители ПХБ.....	17
4. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	22
4.1. Отбор проб трансформаторных масел.....	22
4.1.1. Определение полихлорированных бифенилов в трансформаторных маслах.....	22
4.2. Отбор проб почвы.....	23
4.2.1. Определение полихлорированных бифенилов в почве.....	24
4.3. Отлов рыб и общебиологическая обработка.....	25
4.3.1. Определение полихлорированных бифенилов в пресноводных рыбах и донных осадках озер Кольского Севера.....	25
5. РЕЗУЛЬТАТЫ.....	27
5.1. Результаты анализа проб трансформаторных масел.....	27
5.2. Результаты анализа проб почвы.....	28
5.3. Результаты анализа проб тканей и органов рыб.....	29
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	32
ЛИТЕРАТУРА.....	34
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	36

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный отчёт является итогом двухлетней работы проекта «Исследование содержания полихлорированных бифенилов в окружающей среде Мурманской области», осуществляемым Мурманской областной молодёжной общественной экологической организацией «Природа и Молодежь». Одна из поставленных задач проекта – заполнить некоторые информационные пробелы в исследованиях, проводимых некоторыми природоохранными организациями на территории России.

«Природа и Молодежь» хотела бы выразить признательность всем, кто принимал участие в планировании и проведении научно-исследовательской работы, отборе и анализе проб, а так же консультантам и представителям организаций и предприятий на территории которых проводились исследования.

Особую благодарность выражаем руководителю лаборатории водных экосистем Института Проблем Промышленной Экологии Севера Н.А. Кашулину и сотрудникам лаборатории, в том числе И.М.Королевой за помощь в отборе проб рыб и научное руководство при написании отчёта; сотрудникам Северного отделения Полярного НИИ морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М.Книповича (ПИНРО, г. Мурманск) и лично Плотциной Н.Ф., под руководством которой осуществлялось определение содержания ПХБ в почве и рыбе; сотрудникам лаборатории «Akvaplan Niva» (г. Тромсё, Норвегия), осуществлявших определение содержания ПХБ в трансформаторных маслах; представителям норвежской экологической организации «Natur og Ungdom» и лично Йоханнесу Ф. Хойему (Johannes F. Hojem), без поддержки которых осуществление проекта было бы невозможно.

Настоящий отчёт частично переведён на английский язык. Официальным и наиболее полным является вариант на русском языке.

Комментарии и замечания направляйте по адресу: pim@aprec.ru

Рабочая группа:
Клещёва Елена Сергеевна,
Кондакова Анна Александровна,
Стражинский Дмитрий Александрович,
Фёдоров Николай Михайлович.

ВВЕДЕНИЕ

В конце 1999 года Мурманская Областная Молодёжная Общественная Экологическая Организация «Природа и Молодёжь» при поддержке норвежской экологической организации «Natur og Ungdom» начала проект «Исследование содержания полихлорированных бифенилов (ПХБ) в окружающей среде», став первым общественным движением на северо-западе России, занимающимся подобным исследованием.

На первом этапе проекта были отобраны и проанализированы пробы трансформаторных масел (как наиболее вероятных ПХБ-содержащих веществ), а также пробы почвы на потенциально загрязнённых территориях Кольского полуострова. На втором этапе были отобраны печень и фрагменты мышц рыб (сиг, корюшка, налим) для изучения содержания ПХБ в живых организмах.

Полихлорированные бифенилы, среди хлорированных углеродов являются наиболее изученными и представляют значительный интерес по следующим причинам:

- большие масштабы производства и широкое применение в промышленности и бытовых материалах;
- устойчивость к биодegradации, способность к биоаккумуляции;
- острая токсичность и отрицательное воздействие на репродуктивные процессы.

Следует также отметить, что современная аналитическая техника позволяет получить надежные результаты определения ПХБ во всех объектах природной среды. По современным оценкам более 370 тыс. т ПХБ поступило в окружающую среду, в том числе около 230 тыс. т сосредоточилось в водах Мирового океана. Хотя производство и подавляющее число объектов применения ПХБ расположены на суше, аккумуляция веществ этого класса в открытых водах Мирового океана в 1,5 раза превышает их накопление в наземных экосистемах.

В настоящее время наука располагает обширными сведениями, которые убедительно свидетельствуют о том, что загрязнение среды ПХБ через атмосферу и гидросферу имеет глобальный характер, а Мировой океан играет роль «конечного резервуара» для этих соединений [16]. В окружающей среде в настоящее время циркулирует 420 тыс. т ПХБ, что составляет 35% от их общего количества, произведенного современной промышленностью (1,2 млн. т). Полагают, что оставшиеся 780 тыс. т ПХБ находятся на суше и применяются в крупногабаритном оборудовании с длительным сроком использования (трансформаторы, конденсаторы).

1. ПРИРОДНО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ И ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ОЗЕР

1.1. Рельеф и геологическое строение

На севере Европы располагается обширный Балтийский, или Фенно-Скандинавский щит, занимающий весь Скандинавский полуостров, Кольский полуостров, Карелию и Финляндию. Кольский полуостров находится на северо-востоке Балтийского щита.

В целом Кольский полуостров – приподнятая равнина с отдельными низкогорными массивами. Северный край полуострова приподнят больше южного; горы – на западе полуострова и в континентальной части области, ближе к финской границе. Лишь вдоль побережья протягивается узкая полоса с высотами менее 100 м над уровнем моря; такие же высоты есть и на западе, в бассейне реки Туломы; преобладающие высоты в северной половине полуострова – от 200 до 300 м, в южной – от 100 до 200 м. Высшая точка Мурманской области – гора Часначорр в Хибинах, 1191 м [1].

Крупнейшие горные массивы – Хибинские и Ловозерские тундры; они сложены в основном нефелиновым сиенитом.

1.2. Климат

Климат Кольского полуострова определяется его географическим положением за Полярным кругом и между Европейским материком с юга и Арктическим бассейном с севера, а также близостью теплого сектора Атлантики. Значительное влияние на климат оказывает проходящее у северных берегов полуострова теплое Нордкапское течение в Баренцевом море. Высокоширотное положение между 66⁰ и 69⁰ с.ш. обуславливает небольшой по сравнению с умеренными широтами, приход солнечной радиации [2].

По режиму температур воздуха Кольский полуостров целиком находится в зоне отрицательных средних годовых температур. Средняя годовая температура воздуха на территории области уменьшается от 0⁰ на побережье Баренцева и Белого морей до -20⁰ в центральной части и до -3⁰ в горных районах [2]. Самый теплый месяц в долинах – июль (средняя температура +12,5⁰). Близость моря сдвигает во времени минимум температуры, поэтому самый холодный месяц – февраль (-11,6⁰).

В зимний период над полуостровом преобладает широтный перенос теплых воздушных масс с запада на восток. В летний период господствует меридиональный перенос холодного воздуха с севера и прогретых континентальных воздушных масс с юга. Сезонный контраст температур и атмосферного давления между сушей и морями определяет на большей части территории преобладание зимой юго-западного ветра у земли, летом – северного и северо-западного. Средняя за год скорость ветра составляет в низинах центральной части полуострова – 4-5 м/с [2].

Годовая сумма атмосферных осадков составляет 400-500 мм, на вершинах гор – от 800 до 1200 мм. Более половины годовых осадков выпадает в летние месяцы при вхождении континентальных масс влажного воздуха. В зимний и осенний сезоны континентальные воздушные массы обеднены влагой, так как практически отсутствует испарение. Постоянный снежный покров устанавливается обычно в середине октября и сохраняется в среднем 220 дней на Вершинах Хибин и Чуна-тундры, 180 дней – на остальной территории. В апреле-мае осадки выпадают в виде снега и дождя, происходит таяние снежного покрова, которое продолжается и в июне [2].

Продолжительность солнечного сияния зависит от продолжительности дня и от облачности. Хибини находятся за Полярным кругом, и летом некоторое время длится полярный день. Но незаходящее солнце можно наблюдать только на плато, где горизонт открыт со всех сторон. Зимой дни очень короткие, в течение нескольких часов длятся сумерки, а около полудня на юге благодаря рефракции лучей в атмосфере можно видеть солнце.

1.3. Растительность и почвенный покров

Мурманская область расположена в пределах двух географических зон – тундры и тайги. Здесь насчитывается более 1100 видов высших растений, около 450 видов мхов и 300 видов лишайников.

Зона тундры занимает северную окраину Кольского полуострова, шириной от 20-30 км на западе, до 120 км в средней части и выклинивающуюся на востоке. На морском побережье преобладает кустарничковая тундра. По мере удаления от моря она сменяется лишайниково-кустарничковой и лишайниковой. Основу тундровых кустарничков составляют вороника, альпийская толокнянка, брусника и ерник. Травянистые растения редки, мхи и лишайники покрывают до 25% поверхности тундры. В заболоченных местах появляется сизая ива. Кустарничково-лишайниковые тундры характеризуются тем, что лишайники покрывают до 50% площади.

Лесная зона, включающая лесотундру, занимает около 80% площади области, но сами леса составляют 23% территории. Вся остальная часть лесной зоны занята лесотундровыми березняками, субальпийским криволесьем, болотами и водоемами. Леса области в основном состоят из ели, сосны и березы; ель преобладает на востоке и севере, а сосна – на западе и юге. По долинам рек растут ивняки, березовые и елово-березовые леса с травянистым покровом. В горах и на крупных возвышенностях лесной зоны развита вертикальная поясность: выше 350-400 м поднимается пояс горных кустарничково-лишайниковых тундр. Высокогорные арктические пустыни (выше 700 м) имеют бедный состав мохово-лишайниковой растительности, покрывающей 1-5% площади. Остальная территория занята каменистыми россыпями и каменистыми полями.

Болота занимают 37% площади. Наиболее развиты грядово-мочажинные болота, а также бугристые болота, главным образом на востоке.

Почвогрунты и их распределение. Своеобразие почв области Кольского

региона связано с особенностями климата и рельефа, а также с тем, что они развиты на хорошо водопроницаемых песчаных, супесчаных, грубозернистых и завалуненных моренных и водно-ледниковых наносах.

Почвы области относятся к подтипу иллювиально-гумусовых подзолов. Все разновидности этих почв имеют сильно кислую реакцию и низкую насыщенность основаниями верхних горизонтов. В условиях лучшего дренажа развиваются очень маломощные (карликовые) иллювиально-железистые подзолы с невысоким содержанием вымытого гумуса. При увеличении увлажнения мощность почвенного горизонта и содержание органического вещества возрастают.

В лесотундровой полосе развиваются преимущественно маломощные, но многогумусные подзолы. В условиях затрудненного оттока почвенно-грунтовых вод характерны заторфованные почвы, а при постоянном избыточном увлажнении развиваются торфяно-гелиевые и торфяно-болотные почвы, преимущественно со сфагновым торфом, мощность торфа 1-1,5 м.

В условиях горного рельефа формируются щербенистые маломощные иллювиально-гумусовые почвы, по склонам гор – торфянистые оподзоленные или скрыто подзоленные почвы. Узкие речные долины и низкие речные террасы покрыты аллювиально-дерновыми оподзоленными почвами на слоистых супесях. Мелкая пересеченность рельефа создает пестроту почвенного покрова и постоянные смены почвенных разновидностей в пространстве, причем подзолы чередуются с заболоченными торфянистыми почвами.

1.4. Гидрология и водный баланс

Годовой ход уровня воды оз. Имандра характеризуется весенним подъемом и затем постепенным снижением к осени и зиме. Летом и осенью наблюдается небольшой подъем. Наибольшего уровня вода в озере достигает в конце мая - начале июня. Годовая амплитуда колебаний уровня воды - 70-180 см

Динамика движения воды в оз. Имандра преимущественно определяется ветровыми течениями. Стоковые течения оказывают влияние только в приустьевых участках впадающих рек и узких проливах. По данным Д.Г. Воробьевой (1976), в плесе Большая Имандра на глубине 5-10, 10-15 и 30-40 м преобладают компенсационные течения. В других плесах они отмечаются только на отдельных участках. В период ледостава течения (стоковые) становятся крайне незначительными - от 0,03 до 2,3 см/с. Причем наибольшие скорости отмечаются вблизи проливов [3].

1.5. Термический и ледовый режим

Образование устойчивого ледяного покрова на оз. Имандра приходится обычно на ноябрь. Температура водных масс, находящихся в это время в состоянии гомометрии или слабой обратной стратификации, близка к 0°C. С середины ноября начинается прогревание придонных слоев воды за счет поступления тепла из иловых отложений. Максимальная толщина льда (60-90 см) чаще

всего наблюдается в конце марта. Средняя продолжительность ледостава на оз. Имандра составляет 200 суток (с колебаниями от 170 до 225 суток). В весенний период значительное количество тепла проникает через ледяной покров за счет солнечной радиации. Наибольшая плотность воды отмечается в конце мая - начале июня, т.е. в начале вскрытия озера. После схода льда интенсивность прогрева воды повышается. Максимальные значения температуры поверхностных слоев ($15-25^{\circ}\text{C}$) обычно наблюдаются во второй половине июля. В это время устанавливается устойчивая прямая температурная стратификация. Донные отложения озера начинают прогреваться с весеннего сезона. На глубинных участках этот процесс продолжается почти до третьей декады августа. Во второй половине августа начинается охлаждение водных масс. Переход температуры через 10°C в оз. Имандра наблюдается обычно 15-17 сентября, через 4°C - 17-18 октября [4].

Вскрытие Чунозера происходит очень поздно: лед приходит в движение в среднем 1 июня, но в случае поздней весны оно очищается ото льда только во второй половине июня. Вода остается довольно холодной все лето, в теплые годы температура поверхностного слоя достигает 24° , но чаще за все лето не поднимается выше 20 [5].

1.6. Природный гидрохимический режим

По своим природным качествам озера Имандра и Чуна относятся к олиготрофным ультрапресным водоемам. В допромышленный период освоения вода озера Имандра по соотношению главных ионов относилась к гидрокарбонатно-натриевому типу. Среди других катионов эквивалентное и относительное содержание ионов кальция и магния близко друг к другу, но в весовом отношении преобладал кальций. Для этого периода вода оз. Имандра характеризовалась очень низкой минерализацией-20-30 мг/л. Доминирующую роль в снабжении озерной воды натрием, кальцием и магнием играли процессы химического выветривания силикатов и алюмосиликатов. Основными поставщиками натрия, а также калия являлись щелочные породы - нефелиновые сиениты [4, 6].

Биогенные элементы в воде озер содержатся в небольших количествах. Газовый режим в озерах во все сезоны года благоприятен для фауны.

Содержание органического вещества очень низкое. Перманганатная окисляемость, характеризующая содержание органического вещества автотонного происхождения, лежала в пределах 3-5 мгО/л. Бихроматная окисляемость составляла в среднем 9-15 мгО/л [3].

Вода озера Чунозеро очень мягкая, что объясняется отсутствием известняков (как и других осадочных пород) и слабым химическим выветриванием кристаллических пород [5].

1.7. Донные отложения

Большая часть береговой линии озера Имандра представлена скалами, завалами обломков коренных пород- глыб и валунов. Песчаные берега имеют

гораздо меньшее распространение. По характеру образования их можно подразделить на эрозионные (песчаные обрывы) и аккумулятивные, связанные с наносом песка под действием течений. Кое-где пологие берега представлены торфяными обнажениями и болотами.

Каменные грунты обычно залегают до глубины 2-5 м. Однако на многих участках озера имеются валунные нагромождения, образующие вытянутые мели-«корги». Они нередко являются продолжением островов. В сублиторали каменистые грунты сменяются песчаными грунтами с примесью гальки и гравия. Пески, чаще всего мелкие, залегают до глубины 10-15 м. С ее увеличением в них возрастает содержание илистых осадков. Содержание органического вещества в песках небольшое. Иловые отложения занимают наибольшую площадь дна озера: выстилают практически всю профундаль. На глубине 10-30 м редко обнаруживаются глины, имеющие плотную консистенцию и серовато-палевую окраску [3].

1.8. Микрофлора

Для озер Кольского Севера обычной является численность бактерий 0,06-1,1 млн.кл/мл, из них на долю гетеротрофов приходится 2-1000 кл/мл. В илах донных отложений бактерий насчитывается 45-310 млн.кл/мл сырого ила, характерно незначительное количество сульфатредуцирующих и денитрифицирующих форм. Преобладают неспорозные грамотрицательные палочки. Скорость размножения бактериопланктона невысока: время генерации бактерий составляет примерно 100 часов. Низкие температурные условия водных масс сдерживают минерализацию органического вещества в водной толще и значительная часть его осаждается на дно. Однако в летний период времени роль микроорганизмов в самоочищении водоемов велика.

1.9. Фитопланктон

В целом фитопланктон в озерах Кольского полуострова хорошо развит как в количественном, так и в качественном отношении (181 форма), в основном представлен сине-зелеными водорослями [7, 8]. Биомасса фитопланктона значительно изменяется в течение года.

1.10. Высшая водная растительность

Высшая водная растительность озер насчитывает 58 видов цветковых и споровых растений, относящихся к 26 семействам и к различным в эколого-биологическом отношении группам: собственно водным, земноводным и водно-болотным. Наиболее распространенными водными растениями являются *Isoetes lacustris* и *Sparganium affine*. Из земноводных и водно-болотных растений доминируют *Carex inflata* и *Equisetum limosum*, а также *Phragmites communis* и *Menyanthes trifoliata*. В целом высшая водная растительность в озерах Кольского полуострова очень бедна, занимает не более 1% площади, и ее роль в образовании органического вещества невелика. Фитомасса макрофитов характеризуется довольно низкими величинами; наибольшую фитомассу имеют

полушник и вахта - в среднем около 260 г/м² воздушно-сухого веса.

1.11. Зоопланктон

Зоопланктон озер Кольского полуострова беден и имеет однородный состав. Насчитывается всего 40 форм, входящих в четыре группы: Protozoa, Rotatoria, Cladocera, Copepoda [8]. Широко представлены коловратки, которые часто определяют количественные показатели планктонного комплекса и составляют от 40 до 60% всего видового состава. На долю ветвистоусых приходится 20... 25% видового состава зоопланктона озер Кольского полуострова [9, 10].

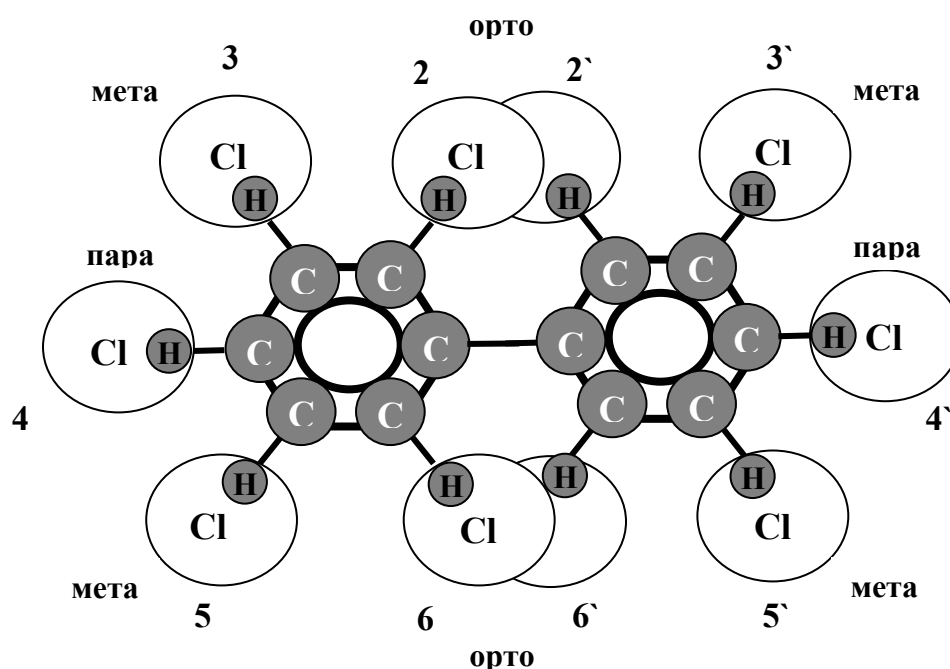
1.12. Зообентос

Зообентос водоемов Кольского полуострова отличается сравнительно богатым видовым разнообразием [8, 11, 12]. Личинки хирономид занимают первое место и по встречаемости, и по удельному весу в общей биомассе зообентоса, на их долю приходится 40... 80% [10]. Кроме хирономид встречаются олигохеты, брюхоногие, ручейники, веснянки и др. В ряде озер обитают реликтовый бокоплав *Pontoporeia affinis* и мизида *Mysis oculata* v. *Relicta*.

2. СВОЙСТВА ПХБ, ТРАНСФОРМАЦИЯ ИХ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ И ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

2.1. Структура и физико-химические свойства ПХБ

Полихлорированные бифенилы относятся к хлорированным углеводородам. В целом, хлорированные углеводороды группируются в несколько основных классов: хлорированные бифенилы; алифатические хлорированные углеводороды, включающие циклические (гексахлорциклогексан) и нециклические (дихлорэтан) углеводороды;



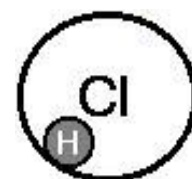
Основная структура молекулы ПХБ.

ароматические хлорированные углеводороды (ДДТ, гексахлорбензолы); хлорированные продукты диенового синтеза (алдрин, дилдрин); новый класс хлорорганических соединений ароматические хлорированные эфиры (полихлорированные диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ).

Основным строительным блоком ПХБ является бензол, состоящий из 6-ти атомов углерода и 6-ти атомов водорода. ПХБ состоят из двух бензольных колец, связанных друг с другом напрямую (без кислорода). Каждый атом водорода в кольце может быть удален и замещен на атом хлора. Одно и тоже число атомов хлора может занимать разное положение в молекуле, что является причиной большого количества ПХБ [13].

Полихлорированные бифенилы относятся к классу ароматических, химически инертных хлорированных углеводородов. Эти соединения синтезируются хлорированием бифенилов. Теоретически можно получить 210 различных бифенилов с разным содержанием

Атом водорода, который может быть замещен на атом хлора



хлора. Степень хлорирования составляет 20-68% от общей массы. Коммерческие продукты содержат смесь изомеров разной степени хлорирования. Высокохлорированные изомеры не горючи и обладают малой летучестью. Низкохлорированные фракции достаточно быстро улетучиваются. Консистенция их варьирует от жидкой, вязкой до кристаллической [17]. ПХБ, как правило, имеют высокие диэлектрические характеристики, что делает их практически незаменимыми в электротехнической, лакокрасочной и других отраслях промышленности [14]. Полихлорированные бифенилы устойчивы к действию щелочей и кислот, очень слабо растворимы в воде (14-30%). По своим химическим свойствам ХОС в обычных условиях очень инертны и практически не разлагаются под действием концентрированных кислот, щелочей и воды. Будучи неполярными соединениями, ПХБ хорошо растворяются в жирах (липофильны), при атмосферном давлении стабильны к длительному нагреванию [17].

Химическая инертность, малая летучесть, негорючесть, высокая диэлектрическая константа обеспечили ПХБ широкое распространение в промышленности. Они используются в качестве диэлектрика в трансформаторах и крупных конденсаторах, в системах теплопередачи и гидравлических системах, входят в состав смазочных и охлаждающих масел, пестицидов а также в качестве пластификаторов в красителях, в копировальной бумаге, клеях, замазках и пластических массах.

Они были внедрены в 1929 г. и производились в США, Японии, бывшем Советском Союзе, Восточной и Западной Европе. До 1970 г. около 60% ПХБ использовали в закрытых системах, связанных с переносом тепла и электроэнергии, 25% как пластификатор, в частности при производстве прозрачной копировальной бумаги, и менее 5% при производстве пестицидов.

В настоящее время, открытое применение их запрещено, но по-прежнему большое количество этих соединений используется в крупных конденсаторах и трансформаторах. [18]. Кроме того, применение ПХБ и их уничтожение плохо документируются и они все еще остаются основной причиной беспокойства за здоровье и экологию из-за своего широкого присутствия в окружающей среде.

2.2. Миграция и трансформация ПХБ в природных средах

В атмосферу ПХБ поступают в результате испарения с поверхности суши и воды, с частицами почвенной пыли, а также при сжигании промышленных и сельскохозяйственных отходов. Поэтому здесь они находятся в двух агрегатных состояниях: частично в аэрозолях и преимущественно в газовой фазе. Соотношение между газовой и аэрозольной фазами зависит от физико-химических свойств, концентраций, а также температуры, давления и влажности окружающего воздуха. В воздухе над океаном парогазовая фаза составляет 95-100%, в то время как в воздухе над континентом изменяется в пределах 40-90%.

Время жизни ХОС¹ в атмосферном воздухе зависит от нескольких одновременных процессов. Во-первых, оно обусловлено фотохимическим

¹ ХОС – хлорорганические соединения

разложением под действием света, влаги, кислорода и других оксидантов, а также наличием химически активных поверхностей. Большинство компонентов ПХБ, находящихся в атмосферном воздухе в газовой фазе, не претерпевают существенных изменений от воздействия света; существенный вклад в выведение ПХБ из атмосферы вносят физические процессы переноса загрязняющих веществ на подстилающую поверхность с сухими и мокрыми выпадениями. Некоторая часть ПХБ поглощается также из воздуха растительностью и в ней подвергается метаболическому разложению. Фотолитические реакции протекают как в свободной атмосфере, так и на границах раздела сред: воздух—вода, воздух—почва и воздух—растения.

В пространственном отношении самые низкие значения концентрации ПХБ, порядка 10^{-3} - 10^{-2} нг/м³, наблюдаются в воздухе над открытым океаном и в полярных районах. Высокая стабильность ПХБ проявляется в водоемах, в которые они попадают с атмосферными осадками и в результате поверхностного стока, с подземными, ирригационными или сточными водами. Существенная часть ПХБ интенсивно поглощается гидробионтами (коэффициент биокумуляции 10^5 - 10^7) и в них постепенно метаболизируется, а с другой стороны, они сорбируются на взвешенных в воде частицах и оседают на дно водоема, где происходит их захоронение на многие десятки и даже сотни лет.

Попадая тем или иным путем в почву, ХОС вовлекаются в разнообразные процессы, которые и обуславливают их миграцию в смежные с ней природные системы (воздух, воду, растительность, биоту), а также трансформацию (детоксикацию) в результате химического и микробиологического разложения. Однако поведение ХОС в почве имеет свою специфику, так как процессы перераспределения, рассеивания и разложения происходят здесь с гораздо меньшими скоростями, чем, например, в воздухе и воде. Основные процессы, регулирующие подвижность ХОС в почве, связаны с адсорбцией, выщелачиванием и испарением. Время полувыведения для ПХБ лежит в пределах 2,5...45 лет.

Процесс адсорбции ХОС частицами почвы протекает очень быстро. Её степень во многом определяется физико-химическими свойствами как самих веществ, так и почвы, а также климатическими факторами. ПХБ максимально адсорбируются органическим веществом почвы за счет наличия носителя способны перемещаться вниз по профилю, загрязняя поверхностные и грунтовые воды. Максимальной адсорбционной способностью обладают тяжелые, хорошо гумусированные почвы, поскольку органическое вещество почвы имеет значительную сорбционную емкость.

В силу своей высокой гидрофильности высокохлорированные ПХБ не способны к транслокации в растительности через корневую систему, но зато эти соединения в газовой фазе хорошо поглощаются листьями и побегами из воздуха.

2.3. Биокумуляция и распределение ПХБ в природных условиях

Хлорорганические соединения характеризуются высокой степенью биоаккумуляции и устойчивостью к биodeградации. Биоаккумуляция

представляет собой процесс поглощения контаминантов растениями и животными непосредственно из воздуха, воды и почвы, а также поступление загрязняющих веществ с пищей. Биоаккумуляция и устойчивость к биодеградации являются основными причинами того, что полихлорированные бифенилы достигают высоких концентраций в хищниках верхнего трофического уровня, даже когда концентрация ПХБ в воздухе, воде и почве невысока. Степень накопления ПХБ живыми организмами определяется комбинацией многих факторов, в том числе липофильностью, влиянием внешних условий, видовыми особенностями организмов в отношении поглощения и выведения химикатов, экологической характеристикой животных.

В природных экосистемах у представителей низших трофических уровней накопление токсикантов в большей степени зависит от их физико-химических свойств (водорастворимость и липофильность). Кумуляция этих веществ, их метаболитов или изомеров у животных высших трофических уровней определяется особенностями метаболизма животных, длительностью их жизненного цикла и способностью загрязняющих веществ к биодеградации.

Концентрация ПХБ по мере продвижения от продуцентов к зоофагам увеличивается, достигая максимума в организме рыб и птиц, питающихся в основном водными беспозвоночными и рыбами.

Накопление ПХБ некоторыми организмами происходит довольно быстро. Например, при концентрации ПХБ в воде 1,1 мкг/л уже через 24 ч. коэффициент накопления для дафний достигал 48 000, а для личинок комаров за тот же период – 12600.

Степень загрязнения объектов окружающей среды характеризуется таким гигиеническим показателем, как предельно допустимая концентрация (ПДК). Основой для нормирования пороговых концентраций ПХБ в природных средах служит полученный расчетным и экспериментальным способами массив данных об острой и хронической токсичности этого соединения (например летальная доза ЛД₅₀ или ЛК₅₀), о фактических уровнях их концентрации в природных средах, поведении их в окружающей среде с учетом способности накапливаться, трансформироваться и мигрировать по сложным и длинным биологическим цепям, конечным звеном которых является человек.

Значения гигиенических нормативов для ПХБ приведены ниже.

Таблица 2.3.1.

Значения гигиенических нормативов для ПХБ [Равинский]

Норматив	Значения для ПХБ
Воздух ПДК, мг/м ³ Максимально-разовая среднесуточная	1
Вода ПДК, мг/дм ³ Санитарно-бытовая	1
Пищевые продукты ОДК, мкг/кг Рыба	0,2 (вместе с ДДТ)
Летальная доза (ЛД ₅₀), мкг/кг	800-2000

3. ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ ПХБ В РОССИИ

3.1. Характеристика производства полихлорбифенилов

Впервые полихлорбифенилы (ПХБ) стали производиться в США компанией "Монсанто" в 1929 г. В бывшем СССР К.А. Андрианов получил ПХБ методом хлорирования бифенила в 1934 г. [19]. Этот же способ применялся и для промышленного производства.

ПХБ выпускались под марками различных соволов: совол пластификаторный и совол электроизоляционный, которые незначительно различались удельным весом, вязкостью, температурой затвердевания, температурой вспышки и кислотным числом. К электроизоляционному соволу предъявлялись дополнительные требования по пробивному напряжению, тангенсу угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости.

Смесь совола с 10% трихлорбензола выпускалась под маркой совтол и применялась, главным образом, в качестве негорючей диэлектрической жидкости в трансформаторах. При разработке рецептуры совтола испытывались и другие соотношения между соволом и трихлорбензолом, в результате чего был выбран оптимальное соотношение 9:1.

В качестве самостоятельного продукта при производстве ПХБ выделяли трихлорбифенил (ТХБ), который использовался при изготовлении электрических конденсаторов. Производителями ПХБ в СССР, а затем в России были ПО "Оргстекло" (г. Дзержинск Нижегородской области) и ПО "Оргсинтез" (г. Новомосковск Тульской области).

Для производства ПХБ в г. Дзержинске применялось стандартное оборудование. Какого-то специального оборудования, которое можно использовать только для получения ПХБ, в производстве не было. По данным предприятия, в настоящее время 99% оборудования демонтировано и после промывки растворителем до отсутствия ПХБ сдано в металлолом. Растворитель, содержащий ПХБ, сжигали. Производственное здание полностью разрушено. В настоящее время сохранилось только административно-хозяйственное помещение, которое используется как склад, часть оборудования после дегазации списана, а часть используется в других производствах.

Производство совола и совтола на ПО "Оргстекло" было начато в 1939 г., а трихлорбифенила - в 1968 г. Закрыли производство совтола в 1987 г., трихлорбифенила - в 1990 г., совола - в 1990 г.

Производство совола и совтола на Новомосковском ОАО "Оргсинтез" было начато в 1972 г. Прекратили выпуск совола в 1993 г., а совтола – в 1990 г.

3.2. Общий уровень производства ПХБ

Реально выпущенное количество ПХБ на Дзержинском ПО "Оргстекло" (по данным предприятия) в течение 1980-1989 годов, т.е. за 10 лет до закрытия этого производства, составило 43300 тонн, в том числе 10500 тонн совола, 6400 тонн

совтола и 26400 тонн ТХБ.

Суммарная мощность производства совола и совтола в 1939 г. составляла 1615 тонн/год, к 1980 г. она выросла до 2800 тонн/год. За период с 1939 г. по 1980 г. было произведено около 58000 тонн суммарно совола и совтола, таким образом, суммарный выпуск совола и совтола за весь период эксплуатации установки составил, ориентировочно, 75000 тонн.

Первоначальная мощность по ТХБ, выпуск которого осуществлялся с 1968 г., составляла 2290 тонн/год. К 1980 г. она выросла до 5840 тонн/год. С начала производства и по 1980 г. было выпущено примерно 43500 тонн ТХБ, а общий выпуск составил, ориентировочно, 70000 тонн.

По данным Новомосковского ОАО "Оргсинтез", выпуск совтола с 1981 г. до 1989 г. колебался примерно от 700 до 1400 тонн/год, а совола с 1981 г. до 1992 г. примерно от 250 до 500 тонн/год.

С начала пуска производства на Новомосковском ОАО "Оргсинтез" в 1972 г. по 1981 г. было выпущено суммарно около 18000 тонн совола и совтола, а за весь период эксплуатации примерно 35000 тонн.

Таким образом, двумя производствами в России суммарно было произведено ориентировочно 53000 тонн совола, 57000 тонн совтола и 70000 тонн ТХБ или, суммарно, около 180000 тонн ПХБ.

3.3. Потребители ПХБ

В недрах трансформаторов ПХБ используется с 30-х годов. Изготовитель трансформаторов – Чирчикский трансформаторный завод (Узбекистан). Смеси изомеров ТХБ заливали в силовые конденсаторы как изолирующую жидкость. Изготовители – конденсаторные заводы Серпухова (Московская область), Усть-Каменогорска (Казахстан) и Ленинанкана (ныне Гюмри, Армения).

Опубликована информация о массовых поражениях нескольких групп работников, обследованных в разное время на ПО "Оргстекло". Очистка ПХБ, предназначавшихся для заполнения трансформаторов и конденсаторов, от примесей диоксинов не предусматривалась

Анализ потребителей ПХБ, которые получали эту продукцию на заводах-изготовителях, позволяет классифицировать их следующим образом.

Большая часть (около 70%) совола пластификаторного использовалась лакокрасочными предприятиями в качестве добавки для улучшения свойств красок. Известны шесть основных лакокрасочных предприятий, выпускавших ПХБ-содержащую продукцию:

- ПО "Лакокраска", Ярославль;
- ПО "Лакокраска", Загорск;
- лакокрасочный завод, Челябинск;
- лакокрасочный завод, Котовск Тамбовской области;
- ПО "Лакокраска", Лида, Белоруссия;
- экспериментальный завод бытовой химии, Киев, Украина.

Среди лакокрасочных предприятий основным переработчиком совола было ПО "Лакокраска" в Лиде, Белоруссия. Эта часть ПХБ разошлась вместе с красками к многочисленным потребителям и к настоящему времени, по-видимому, давно использована по назначению.

Другим направлением использования совола пластификаторного было изготовление различных смазок. Для этой цели совол пластификаторный приобретали следующие заводы:

- нефтемаслозавод, Горький;
- нефтемаслозавод, Ленинград;
- нефтемаслозавод, Оренбург;
- нефтеперегонный завод, Уфа;
- завод "Нефтеоргсинтез", Пермь;
- завод смазок и охлаждающих жидкостей, Пермь.

Эти смазки, так же, как и краски, к настоящему времени наверняка уже израсходованы.

Небольшие разовые поставки совола пластификаторного осуществлялись на завод текстильного стекловолокна в Уфе, на завод "Электроприбор" в Фрязино Московской области и другие. Основные поставки совола (до 98% от общего количества) осуществлялись трансформаторному заводу в Чирчик Ташкентской области Узбекистана.

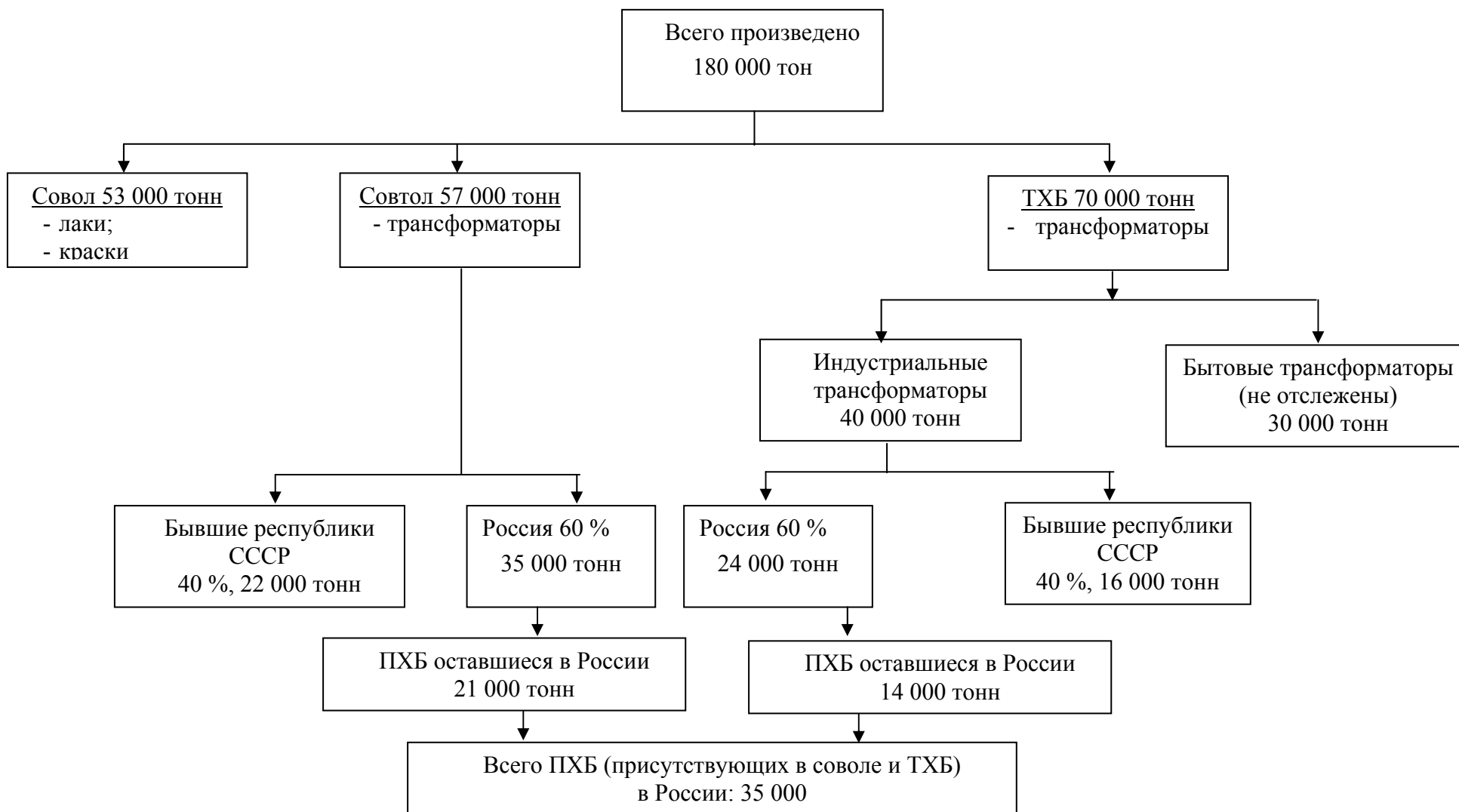
Остальные потребители, в том числе автомобильная промышленность, нефтехимический и лесопромышленный комплекс, металлургия и машиностроение, строительные организации и предприятия, оборонные предприятия, приобретали незначительные количества (примерно по 0,25-0,35%) совола.

Завод в Чирчике (Узбекистан) в настоящее время выпускает трансформаторы с заполнением трансформаторными маслами на основе нефтяного или синтетического сырья, не содержащего ПХБ.

По данным предприятий различных отраслей промышленности, благодаря длительному сроку службы значительная часть произведенных трансформаторов, содержащих ПХБ, продолжает эксплуатироваться. Ориентировочно это 40% от общего выпуска.

По данным РАО "ЕЭС России", на предприятия электроэнергетики поставлялось около 25% всех выпущенных конденсаторов.

Производство и использование ПХБ в бывшем СССР и России [21]



4. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1. Отбор проб трансформаторных масел

Для получения информации о содержании полихлорированных бифенилов на территории исследуемых районов был произведен отбор проб в местах образования отходов, в местах выбросов отходов в окружающую среду (стоки, выбросы), и в местах складирования и захоронения отходов.

Для изучения содержания ПХБ в трансформаторных маслах было выделено три объекта:

1. Центральные электрические сети - филиал ОАО «Колэнерго», Кировская группа подстанций ПС 204
Количество отобранных проб – 3
Номера проб:
№1: АТ-1 АТДЦТН-250000/330/150-У1
№2: АТ-2 АТДЦТН-250000/330/150-У1
№3: ТСН-1 ТМН-1000/35-80У1
Пробы отобраны представителями «Колэнерго»
2. Кандалакшская дистанция энергоснабжения
Количество отобранных проб – 1
Номер пробы: №12
Проба отобрана в присутствии главного инженера дистанции электроснабжения ЭЧ-13 Бояркина Сергея Кимовича, что засвидетельствовано в акте отбора пробы от 07.10.99 г.
3. Апатитская ТЭЦ
Количество отобранных проб – 3
Номер проб: №4, 5, 14
Пробы отобраны в присутствии начальника смены электроцеха НСЭ Крайнича Олега Владимировича, что засвидетельствовано в акте отбора пробы от 08.10.99 г.

Пробы масла отбирались непосредственно из трансформаторов путем слива в специально подготовленные стерильные контейнеры.

4.1.1. Определение полихлорированных бифенилов в трансформаторных маслах

Определение содержания ПХБ в трансформаторных маслах выполнено сотрудниками лаборатории «Akvaplan Niva» (г. Тромсё, Норвегия).

Подготовка и анализ проб выполнены в соответствии с методическим руководством "Analytical Chemistry of PCB's, 2 edition", p.180, Mitchell D. Erickson.

Пробы в объёме 0,10 мл были разбавлены до 10 мл гексан-увасолом. Внутренний стандартный раствор (ПХБ 53) был доведён до конечной концентрации 250 нг/мл в разбавленной пробе. Для незаполненных проб использовался чистый гексан. Конечный анализ проб, содержащих

хлорорганические связи, был произведён на Hewlett Packard GC/ECD с неполярной колонкой HP-5.

Согласно спецификации Anon, 1982 все используемые химикаты были хроматографического качества. Стеклоаналитическое оборудование было тщательно обработано перед использованием и прошло стерилизацию согласно спецификации Anon, 1982.

Качество аналитических работ оценивалось при анализе сертифицированного образца сравнения: SRM 1941a "Organics in Marine Sediment"/ NIST, USA. Качество аналитических работ оценивалось при анализе сертифицированного образца сравнения: SRM 1941a "Organics in Marine Sediment"/ NIST, USA.

4.2. Отбор проб почвы

Для изучения содержания ПХБ в почвах были выделены следующие объекты:

1. Территория городской свалки города Кандалакша
Количество отобранных проб – 1
Номер пробы: № 5
2. Территория старой городской свалки, г. Апатиты
Количество отобранных проб – 1
Номер проб: № 6 (донные отложения ручья на территории свалки)
Проба отобрана в присутствии и.о. начальника мастера Лысенко Натальи Алексеевны, что засвидетельствовано в акте отбора пробы от 06.10.99 г.
3. Полигон хранения твердых бытовых отходов (ТБО), г. Апатиты
Количество отобранных проб – 1
Номер пробы: № 8
Пробы отобраны в присутствии и.о. начальника мастера Лысенко Натальи Алексеевны, что засвидетельствовано в акте отбора пробы от 06.10.99 г.
4. Территория электроподстанции комбината «Североникель», г. Мончегорск
Количество отобранных проб – 2
Номер проб: № 9, № 10.
5. Территория промышленной свалки комбината «Североникель», г. Мончегорск
Количество отобранных проб – 1
Номер пробы: № 11
6. Территория Апатитской ТЭЦ (ОРУ-150), г. Апатиты
Количество отобранных проб – 1
Номер пробы: №13
Проба отобрана в присутствии начальника смены эл. цеха НСЭ Крайчича Олега Владимировича, что засвидетельствовано в акте отбора пробы от 08.10.99 г.
7. Территория Мурманского морского порта, г. Мурманск
Количество отобранных проб – 2
Номер проб: №15, №16

4.2.1. Определение полихлорированных бифенилов в почве

Определение содержания ПХБ в почве выполнено в Северном отделении Полярного НИИ морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М.Книповича (ПИНРО) под руководством Плотициной Н. Ф.

Подготовка и анализ проб выполнены в соответствии с методическим руководством "JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments"// Oslo and Paris Commission. Joint Assessment and Monitoring Programme. 9/6-'97. - Technical Annex 2 . - P. 8-16.

Образцы почв подсушивали до воздушно-сухого состояния, перемешивали, просеивали и отбирали 20 г на анализ. Экстрагируемые органические соединения выделялись из матрицы методом ультразвуковой обработки с использованием в качестве растворителей гексана и ацетона с добавлением хлористого аммония для усиления десорбирующего эффекта. Очистка экстракта от мешающих органических соединений проводилась добавлением концентрированной серной кислоты, от серосодержащих соединений и элементарной серы - добавлением активированных медных опилок. Анализ проводился методом капиллярной газовой хроматографии.

Условия хроматографирования:

Газовый хроматограф	- "Hewlett-Packard" - 5890 Series II
Детектор	- детектор электронного захвата ⁶³ Ni
Колонка	- кварцевая капиллярная колонка HP-5 (50 м x 0,2 мм x 0,11 мкм)
Газ-носитель	- азот, 42 мл/мин
Температура инжектора	280° С
Температура детектора	320° С
Инжекция	1 мкл в режиме splitless
Уровень 1	Начальная температура 60°С Начальное время 1 мин Скорость повышения температуры 15° С/мин Конечная температура 160° С
Уровень 2	Скорость повышения температуры 1,5° С/мин Конечная температура 270° С Конечное время 20 мин

Количественное определение полихлорбифенилов проводилось с использованием многоуровневой калибровки тестовыми смесями, приготовленными из сертифицированных кристаллических полихлорбифенилов фирмы "Trompschem". В качестве внутреннего стандарта при определении полихлорбифенилов использовался ПХБ-53. Для автоматической обработки результатов анализа применялась программа "Chemstation" фирмы Hewlett-Packard.

Качество аналитических работ оценивалось при анализе сертифицированного образца сравнения: SRM 1941a "Organics in Marine Sediment"/ NIST, USA.

4.3. Отлов рыб и общебиологическая обработка

Материалом служили полевые исследования, выполненные в 2000 г. в период с августа по сентябрь. Полевые работы проводились на озерах Кольского Севера (Имандра, Чунозеро). В озере Имандра обследованы 2 точки:

- губа Белая, подверженная влиянию сточных вод ОАО «Апатит»
- район станции ихтиологического мониторинга, принятый за условно чистый.

В озере Чуна пробы были отобраны в одной точке.

За время исследований было обработано 47 экземпляров рыб. Из них:

- сиг *Coregonus lavaretus* (L.) – 35 экземпляров;
- корюшка *Osmerus eperlanus* (L.) – 17 экземпляров;
- налим *Lota lota* (L.) – 5 экземпляров.

Отловы рыбы проводили набором ставных жаберных сетей из нейлонового монофиламента, стандартной длины 25 м, высотой 1, 5 м и размером ячеи 10; 12,5; 16; 22; 25; 30; 35; 38 и 45 мм, что обеспечивает вылов рыбы длиной от 5 см и более. Длина сетного порядка в зависимости от количества сетей составляла от 50 до 450 м.

Рыба обрабатывалась принятыми в ихтиологии методами. У сегов определяли размерно-весовые показатели, пол, стадию зрелости гонад, жирность, степень наполнения желудка. При анализе состояния рыб проводили патолого-морфологические исследования по описанной схеме [15]. Для анализа на содержание полихлорированных бифенилов были отобраны кусочки мышц и печень. Образцы мышц и печени были в дальнейшем объединены в пробы по 10 грамм.

4.3.1. Определение полихлорированных бифенилов в пресноводных рыбах и донных осадках озер Кольского Севера

Определение содержания ПХБ в рыбах выполнено в Полярном научно-исследовательском институте морского рыбного хозяйства и океанографии (ПИНРО) под руководством Плотичиной Н. Ф.

Подготовка и анализ проб донных осадков выполнены в соответствии с методическим руководством "JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments"// Oslo and Paris Commission. Joint Assessment and Monitoring Programme. 9/6/97. - Technical Annex 2 .-P. 8-16.

Подготовка и анализ проб биологического материала выполнены в соответствии с методическими руководствами ФАО:

- Manual of Methods in Aquatic Environmental Research. Part 9. Analyses of Metals and Organochlorines in Fish. // FAO Fisheries Technical Paper. - 1983. -No. 212. - 33 p.;
- Manual of Methods in Aquatic Environmental Research. Part 3. Sampling and Analyses of Biological Material // FAO Fisheries Technical Paper. - 1976. -

№ 158. - 124 р.

Образцы влажной пробы (биологический материал, донные осадки) центрифугировали, перемешивали и отбирали 20 г на анализ. Экстрагируемые органические соединения выделялись из матрицы методом ультразвуковой обработки с использованием в качестве растворителей гексана и ацетона с добавлением хлористого аммония для усиления десорбирующего эффекта. Очистка экстракта от мешающих органических соединений проводилась добавлением концентрированной серной кислоты, от серосодержащих соединений и элементарной серы - добавлением активированных медных опилок. Анализ проводился методом капиллярной газовой хроматографии.

Условия хроматографирования:

Газовый хроматограф	- "Hewlett-Packard" - 5890 Series II
Детектор	- детектор электронного захвата ⁶³ Ni
Колонка	- кварцевая капиллярная колонка HP-5 (50 м x 0,2 мм x 0,11 мкм)
Газ-носитель	- азот, 42 мл/мин
Температура инжектора	280° C
Температура детектора	320° C
Инжекция	1 мкл в режиме splitless
Уровень 1	Начальная температура 60° C Начальное время 1 мин Скорость повышения температуры 15° C/мин Конечная температура 160° C
Уровень 2	Скорость повышения температуры 1,5° C/мин Конечная температура 270° C Конечное время 20 мин

Количественное определение полихлорбифенилов проводилось с использованием многоуровневой калибровки тестовыми смесями, приготовленными из сертифицированных кристаллических полихлорбифенилов фирмы "Promochem". В качестве внутреннего стандарта при определении полихлорбифенилов использовался ПХБ-53. Для автоматической обработки результатов анализа применялась программа "Chemstation" фирмы Hewlett-Packard.

Качество аналитических работ оценивалось при анализе сертифицированных образцов сравнения:

- SRM 1941 a "Organics in Marine Sediment" NIST, USA;
- SRM 2974 "Organics in Freeze-Dried Mussel Tissue (Mytilus edulis)" NIST, USA,

а также при участии аналитической лаборатории в Схеме тестирования лабораторных параметров по проекту QUASIMEME (Гарантия качества информации при мониторинге морской среды в Европе), проводимой странами-членами Европейского Союза.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ

5.1. Результаты анализа проб трансформаторных масел

Таблица 1

Содержание ПХБ в трансформаторных маслах, нг/мл
г. Апатиты

Места (районы) отбора проб	Конгинеры ПХБ по номенклатуре ИЮПАК							Сумма ПХБ
	28	52	101	118	138	153	180	
Трансформаторы ОАО «Колэнерго» (проба №1)	н/о	н/о	27,9	44,3	35,9	н/о	*	108,1
Трансформаторы ОАО «Колэнерго» (проба №2)	н/о	н/о	16,5	н/о	н/о	н/о	*	16,5
Трансформаторы ОАО «Колэнерго» (проба №3)	н/о	н/о	44,2	44,6	27,6	н/о	*	116,4
Трансформаторы Апатитская ТЭЦ (проба №14)	н/о	н/о	1665,7	444,5	н/о	619,3	*	2730
Трансформаторы Апатитская ТЭЦ (проба №4)	н/о	н/о	112	204	н/о	57	н/о	373
Трансформаторы Апатитская ТЭЦ (проба №5)	н/о	н/о	393	391	н/о	179	257	1220

Таблица 2

Содержание ПХБ в трансформаторных маслах, нг/мл
г. Кандалакша

Места (районы) отбора проб	Конгинеры ПХБ по номенклатуре ИЮПАК							Сумма ПХБ
	28	52	101	118	138	153	180	
Кандалакшская дистанция Электроснабжения (проба №12)	н/о	н/о	714,3	585,7	521,7	342,8	*	2165

Таблица 3

Содержание ПХБ в трансформаторных маслах, нг/мл
г. Архангельск

Места (районы) отбора проб	Конгинеры ПХБ по номенклатуре ИЮПАК							Сумма ПХБ
	28	52	101	118	138	153	180	
Трансформаторы Архангельской ТЭЦ (проба №А1)	н/о	н/о	93	128	151	78	103	553
Трансформаторы Архангельской ТЭЦ (проба №А2)	н/о	н/о	59	166	200	0	57	482
Трансформаторы Архангельской ТЭЦ (проба №А3)	н/о	н/о	98	121	99	47	н/о	365

н/о – не обнаружено

* – не возможно обнаружить

5.2. Результаты анализа проб почвы

Таблица 4

Содержание полихлорбифенилов в почве, нг/г сухой массы
г. Апатиты

Места (районы) отбора проб	Конгинеры ПХБ по номенклатуре ИЮПАК							Сумма ПХБ
	28	52	101	118	138	153	180	
Полигон хранения ТБО (проба №8)	0	0,18	0,31	0,23	0,25	0,05	0,04	1,06
Старая городская свалка (проба №6)	5,19	20,9	2,21	1,69	2,06	1,07	0,57	33,7
Апатитская ТЭЦ (проба №13)	0	0,13	0,08	0,04	0,03	0,03	0	0,31

Таблица 5

Содержание полихлорбифенилов в почве, нг/г сухой массы
г. Кандалакша

Места (районы) отбора проб	Конгинеры ПХБ по номенклатуре ИЮПАК							Сумма ПХБ
	28	52	101	118	138	153	180	
Полигон хранения ТБО (проба №5)	1,83	1,87	2,37	2,05	2,21	1,37	0,27	12

Таблица 6

Содержание полихлорбифенилов в почве, нг/г сухой массы
г. Мончегорск

Места (районы) отбора проб	Конгинеры ПХБ по номенклатуре ИЮПАК							Сумма ПХБ
	28	52	101	118	138	153	180	
Трансформаторная подстанция комбината "Североникель" (проба №9)	0,34	1,45	2,33	2,79	3,15	1,65	1,42	13,1
Трансформаторная подстанция комбината "Североникель" (проба №10)	0,21	2,35	1,88	2,22	2,75	1,25	0,82	11,5
Промышленная свалка комбината "Североникель» (проба №11)	4,61	2,67	5,85	6,94	9,75	2,31	1,77	33,9

Таблица 7

Содержание полихлорбифенилов в почве, нг/г сухой массы
г. Мурманск

Места (районы) отбора проб	Конгинеры ПХБ по номенклатуре ИЮПАК							Сумма ПХБ
	28	52	101	118	138	153	180	
Морской порт (проба №15)	238	115	281	253	445	198	230	1760
Морской порт (проба №16)	5,76	49,7	128	153	188	91,2	22,2	638

5.3. Результаты анализа проб тканей и органов рыб

Таблица 8

Содержание ПХБ в органах и тканях сига *Coregonus lavaretus* (L.), нг/г сырой массы, оз. Имандра, станция биомониторинга

Ткань/ орган	Жир %	Конгинеры полихлорбифенилов по номенклатуре IUPAC							Сумма ПХБ
		28	52	101	118	138	153	180	
Мышцы	1,03	0,08	0,05	0,65	0,88	1,00	1,05	0,34	4,05
Мышцы	2,50	0,09	0,31	0,87	1,76	2,32	2,53	0,54	8,42
Мышцы	2,38	0,1	0,22	1,61	3,10	4,36	4,67	1,01	15,04
Печень	2,19	2,18	2,85	0,40	1,03	1,47	1,51	0,94	10,38
Печень	1,50	0,00	3,70	0,24	1,17	2,04	2,28	1,26	10,69
Печень	1,84	0,42	2,92	0,97	1,42	1,83	2,14	1,26	10,96
Ср.мышц	1,97	0,09	0,19	1,04	1,91	2,56	2,75	0,63	9,17
Ср.печ.	1,84	0,87	3,16	0,54	1,21	1,78	1,98	1,15	10,69

Таблица 9

Содержание ПХБ в органах и тканях корюшки *Osmerus eperlanus* (L.), нг/г сырой массы, оз. Имандра, станция биомониторинга

Ткань/орган	Жир %	Конгинеры полихлорбифенилов по номенклатуре IUPAC							Сумма ПХБ
		28	52	101	118	138	153	180	
Мышцы	2,16	0,08	0,39	0,98	1,36	1,77	1,79	0,64	7,01
Мышцы	1,91	0,13	0,01	0,57	1,04	1,25	1,28	0,46	4,74
Печень	4,55	0,31	0,03	5,84	5,84	7,05	7,27	3,71	30,05
Печень	6,24	1,14	0,24	3,06	6,10	7,14	7,35	2,58	27,61
Ср.мышц	2,04	0,11	0,2	0,78	1,2	1,51	1,54	0,55	5,89
Ср. печ.	5,39	0,73	0,14	4,45	5,97	7,09	7,31	3,15	28,84

Таблица 10

Содержание ПХБ в тканях и органах сига *Coregonus lavaretus* (L.), нг/г сырой массы, оз. Имандра, губа Белая

Ткань/орган	Жир %	Конгинеры полихлорбифенилов по номенклатуре IUPAC							Сумма ПХБ
		28	52	101	118	138	153	180	
печень	5,94	0,62	0,19	0,76	3,49	5,46	5,77	2,87	19,16
печень	2,05	0,34	2,66	1,59	1,57	2,34	2,67	0,93	12,1
печень	3,13	0,25	0,92	1,06	8,05	15,4	18,4	2,61	46,69
печень	3,82	0,39	0,88	1,00	2,17	3,35	4,66	1,03	13,48
мышцы	2,10	0,04	0,97	1,11	4,49	6,51	7,92	0,22	21,26
мышцы	1,35	0,09	0,54	0,71	2,76	4,27	5,70	0,19	14,26
мышцы	1,31	0,08	0,12	0,49	1,85	2,51	3,02	0,40	8,47
мышцы	1,73	0,07	0,16	0,77	3,13	4,85	6,38	0,17	15,53
Ср. печ.	3,74	0,4	1,16	1,10	3,82	6,64	7,88	1,86	22,86
Ср. мышц	1,62	0,07	0,45	0,77	3,06	4,54	5,76	0,25	14,9

Таблица 11

Содержание ПХБ в органах и тканях корюшки *Osmerus eperlanus* (L.), нг/г сырой массы, оз. Имандра, губа Белая

Ткань/ орган	Жир %	Конгинеры полихлорбифенилов по номенклатуре IUPAC							Сумма ПХБ
		28	52	101	118	138	153	180	
Мышцы	1,59	0,11	0,64	0,68	1,17	1,35	1,41	0,61	5,97
Мышцы	1,01	0,14	0,40	0,35	0,77	0,90	0,95	0,42	3,93
Печень	8,50	1,04	3,31	2,93	7,27	8,22	8,41	3,11	34,29
Ср. мышц	1,3	0,13	0,52	0,52	0,97	1,13	1,18	0,52	4,97

Таблица 12

Содержание ПХБ в органах и тканях сига *Coregonus lavaretus* (L.), нг/г сырой массы, оз. Чунозеро

Ткань/ орган	Жир %	Конгинеры полихлорбифенилов по номенклатуре IUPAC							Сумма ПХБ
		28	52	101	118	138	153	180	
Мышцы	0,54	0,05	0,69	0,12	0,24	0,26	0,35	0,18	1,89
Мышцы	0,45	0,07	0,01	0,04	0,30	0,31	0,35	0,27	1,35
Печень	2,09	0,17	1,77	2,45	0,43	0,60	0,77	1,12	7,31
Печень	2,35	0,00	3,50	0,29	0,96	1,60	1,64	2,36	10,35
Ср. мышц	0,49	0,06	0,35	0,08	0,27	0,29	0,35	0,23	1,63
Ср. печ.	2,22	0,08	2,64	1,37	0,69	1,1	1,21	1,74	8,83

Таблица 13

Содержание ПХБ в органах и тканях налима *Lota lota* (L.), нг/г сырой массы, оз. Чунозеро

Ткань/ Орган	Жир %	Конгинеры полихлорбифенилов по номенклатуре IUPAC							Сумма ПХБ
		28	52	101	118	138	153	180	
Печень	51,6	0,34	0,08	2,29	3,22	6,58	9,20	3,82	25,53
Печень	43,8	0,30	1,15	5,31	5,81	12,3	14,6	4,78	44,25
Печень	47,4	0,68	1,13	50,8	95,7	139	146	52,4	485,71
Печень	21,4	2,70	8,23	68,7	162	202	211	6,05	660,68
Печень	51,1	0,40	0,99	1,73	3,73	4,04	4,25	2,06	17,2
Мышцы	0,27	0,02	0,28	0,08	0,05	0,10	0,12	0,09	246,8
Мышцы	0,34	0,03	0,92	0,06	0,08	0,09	0,10	0,14	0,74
Мышцы	0,11	0,00	0,55	0,06	0,09	0,10	0,12	0,10	1,42
Мышцы	0,25	0,05	0,52	0,31	0,58	0,60	0,65	0,38	1,02
Мышцы	0,14	0,12	2,37	0,68	1,56	1,97	2,03	0,87	3,14
Ср. печ.	43,06	0,88	2,32	25,8	54,1	72,8	77,1	13,8	12,77
Ср.мышц	0,22	0,04	0,93	0,24	0,47	0,56	0,60	0,32	3,16

Таблица 14

Содержание ПХБ в пресноводных донных осадках, нг/г сухой массы

Место отбора пробы	Влажн ость %	Конгинеры полихлорбифенилов по номенклатуре IUPAC							Сумма ПХБ
		28	52	101	118	138	153	180	
Губа Белая	34,0	0,03	0,00	0,00	1,00	1,19	1,01	0,00	3,23
Станция	80,0	0,00	0,00	0,59	0,76	0,83	0,83	0,23	3,24
Чун-озеро	52,0	0,00	0,99	0,02	0,10	0,09	0,12	0,07	1,46

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание ПХБ в трансформаторных маслах

Для анализа на содержание ПХБ в трансформаторных маслах в районе города Апатиты нами было выделено два объекта: центральные электрические сети ОАО «Колэнерго» и трансформаторная подстанция Апатитской ТЭЦ.

Анализ масел, используемых в сетях «Колэнерго» показал незначительный уровень ПХБ – от 16,5 до 116,4 нг/г (Приложение 1, 2, 3). Самое же высокое содержание ПХБ, среди отобранных проб отмечено для масла, используемого в трансформаторах Апатитской ТЭЦ – уровень ПХБ составляет 2729,5 нг/мл (Приложение 4, 5, 6). Таким же высоким содержанием характеризуется и проба с Кандалакшской дистанции электроснабжения ЭЧС-13 – уровень ПХБ - 2164,5 нг/мл (Приложение 7).

Содержание ПХБ в почве

Наиболее высокое содержание полихлорированных бифенилов в пробах почвы обнаружено в Мурманском морском порту – концентрация порядка 1700 нг/г. Для анализа были отобраны пробы, содержащие частицы старой краски с бортов кораблей. Столь высокое содержание ПХБ, очевидно, связано с использованием данных веществ в производстве красителей (Приложение 8, 9).

Исследования почв в районе г. Апатиты, г. Кандалакши и г. Мончегорска показали довольно низкое содержание ПХБ в почве.

В районе города Апатиты наибольшая концентрация ПХБ обнаружена в донных отложениях ручья, протекающего на старой городской свалке – 33,69 нг/г (Приложение 10). Проба грунта, отобранная на действующем полигоне хранения твердых бытовых отходов показала содержание ПХБ в 1, 06 нг/г (Приложение 11).

Следует отметить низкое содержание полихлорированных бифенилов в почве, отобранной для анализа между трансформаторами на территории Апатитской ТЭЦ – содержание ПХБ всего 0,31 нг/г (Приложение 12).

В районе города Кандалакша пробы, отобранные с городской свалки показали уровень ПХБ в 11,97 нг/г (Приложение 13).

В районе города Мончегорска в качестве объекта исследования был выбран комбинат «Североникель». Образцы грунта были отобраны в районе подстанций комбината и показали содержание ПХБ в 13,13 и 11,48 нг/г (Приложение 14, 15). Кроме того, в качестве образцов грунта нами были отобраны донные отложения ручья, протекающего в районе промышленной свалки комбината «Североникель» – содержание ПХБ-33,9 нг/г (Приложение 16).

Содержание ПХБ в рыбе

При анализе полученных результатов по содержанию полихлорированных бифенилов в органах и тканях рыб пресноводных водоемов необходимо учитывать степень антропогенного воздействия на исследуемый район и такие

свойства ПХБ, как липофильность, способность к биоаккумуляции и устойчивость к биодegradации.

Для рыб исследованных нами водоемов характерно более высокое содержание ПХБ в печени по сравнению с содержанием в мышцах. Это объясняется повышенной аккумуляцией ПХБ в липидах. Зависимость уровня ПХБ от степени жирности рыб отображена в графиках.

Озеро Имандра

В озере Имандра пробы биоматериала отбирались в двух точках – район станции ихтиологического мониторинга, взятый за условно чистый, и губа Белая, испытывающая многофакторную техногенную нагрузку, в том числе и влияние сточных вод ОАО «Апатит». В тоже время, губа Белая привлекает рыб обилием корма, что объясняет более высокую степень жирности рыб по сравнению с образцами отобранными в районе станции (процент жирности изменяется от 3,74 до 1,84 соответственно). Таким образом, более высокая техногенная нагрузка и более высокая степень жирности рыбы в районе губы Белой определяют более высокое содержание ПХБ в (Приложения 25, 26, 27, 28) органах и тканях рыбы по сравнению с содержанием в органах и тканях рыбы в районе станции (уровень ПХБ в печени меняется от 27,08 нг/г до 13,54 нг/г соответственно). (Приложения 21, 22, 23, 24)

Озеро Чуна

Озеро Чуна испытывает меньшую антропогенную нагрузку по сравнению с озером Имандра, она носит исключительно аэротехногенный характер. В следствие этого, содержание ПХБ в отобранном биоматериале гораздо ниже, чем в обоих районах озера Имандра. Значение ПХБ составляет 10,8 нг/г для печени сига (Приложение 17) и 2,14 нг/г для мышц (Приложение 18). Привлекает внимание очень низкое содержание ПХБ в мышцах – 2,14 нг/г, это может быть объяснено низким процентом жирности (0,49 %).

Особое внимание заслуживают результаты анализа печени налима. Они показывают самое высокое из отобранных нами проб значение – 319 нг/г (Приложение 19). Очевидно, это вызвано более высоким положением налима как хищника в трофической цепи. Как уже упоминалось выше, ПХБ не разрушаются и не выводятся из организма, а накапливаются при прохождении по пищевой цепи (свойство биоаккумуляции).

Печень налима характеризуется повышенной жирностью (43,06 %), что также играет немаловажную роль в биоаккумуляции ПХБ, учитывая его высокую степень липофильности.

Очевидно, что столь небольшое количество проб не может дать детальной оценки об уровнях содержания полихлорированных бифенилов в окружающей среде. Однако, проведенные нами исследования ясно показывают наличие и актуальность проблемы и позволяют определить приоритетные направления для дальнейших исследований.

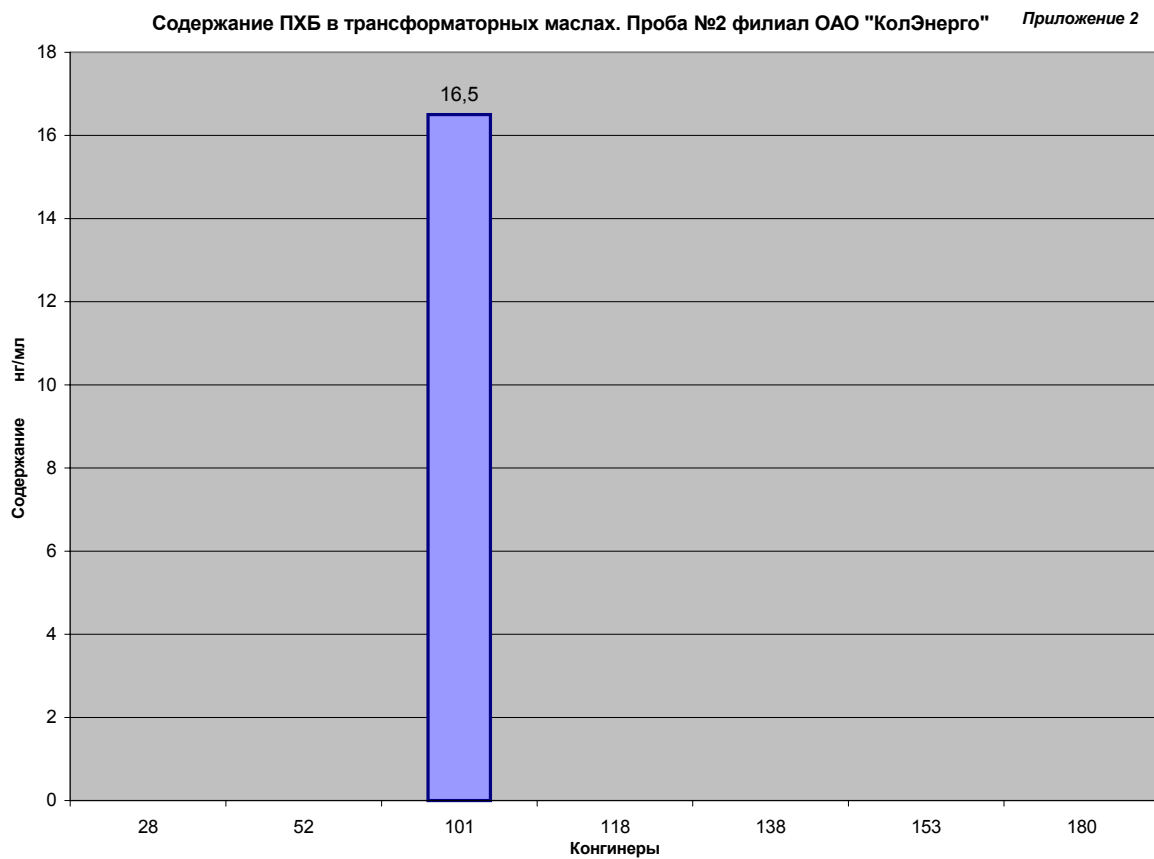
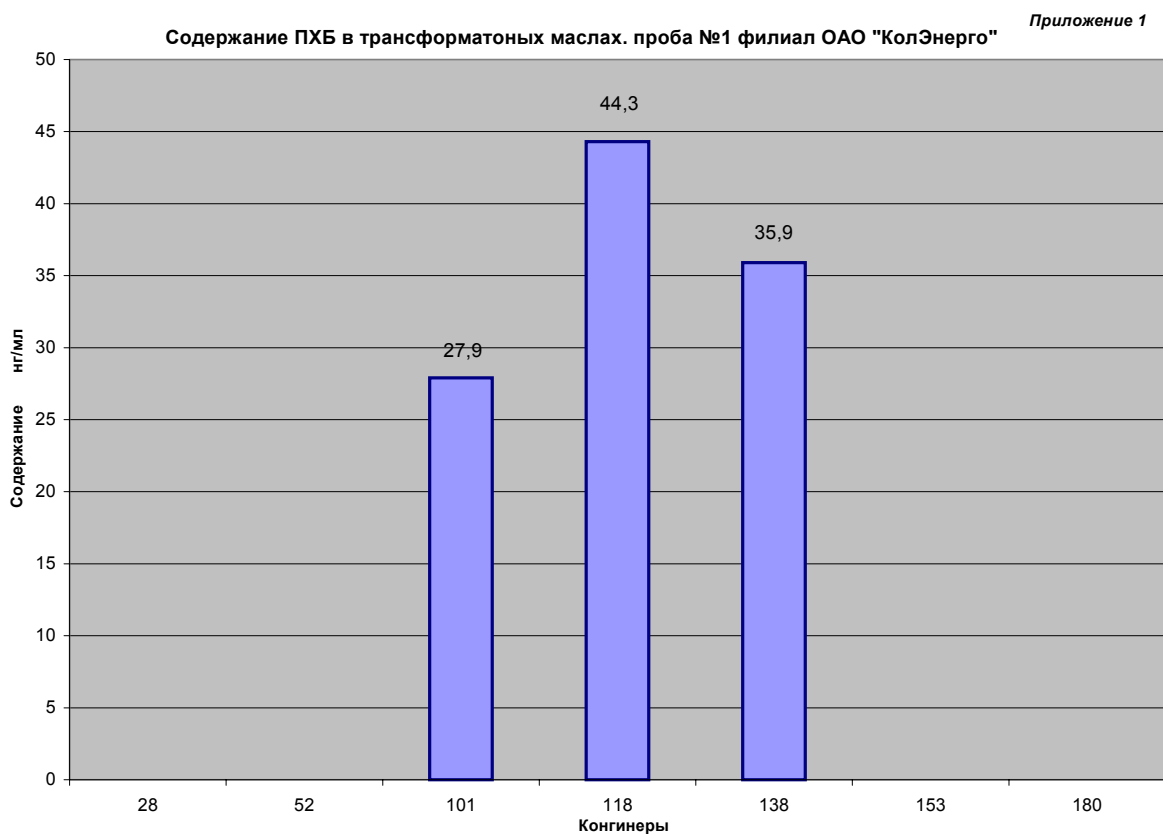
Помимо этого, мы надеемся, что руководители предприятий и организаций, на территории которых отбирались пробы, задумаются над проблемой и предпримут все возможные действия по организации строгого контроля над использованием и утилизацией масел и контактирующего с ним оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

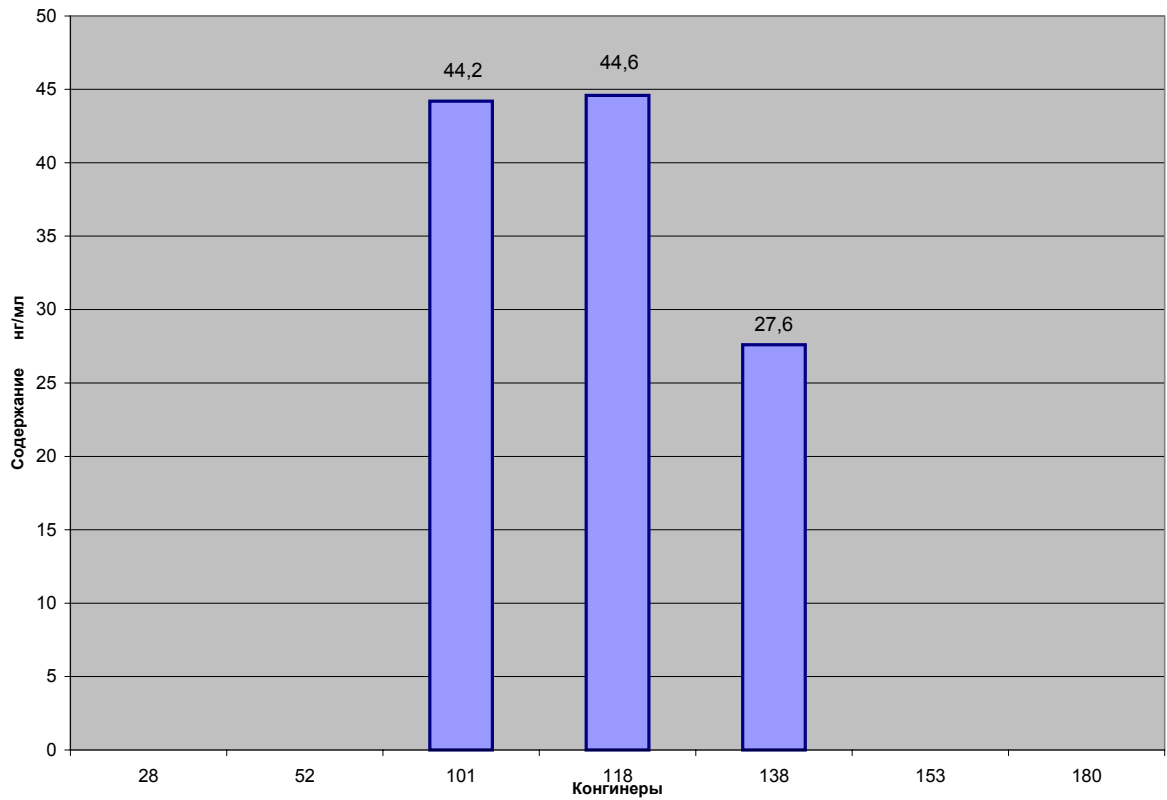
1. Журнал «География», №12, 1996
2. Экология и охрана природы Кольского Севера. – Апатиты: КНЦ РАН, 1994
3. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). – Апатиты, 1997
4. Антонова Т.С., Емшин Ю.А., Гушинская М.Г. Ресурсы поверхностных вод СССР.– Л., 1973. Т.1
5. Семенов-Тянь-Шанский О.И. Лапландский заповедник. – Мурманск.: Книжное издательство, 1975
6. Материалы к изучению поверхностных вод Кольского полуострова.– Апатиты, 1940 (Сборник №1. Рукопись. Фонды Кольского НЦ АН СССР)
7. Арнольди В.М., Алексеенко М.А. Материалы к флоре водорослей России. Озера Лапландии // Тр. об-ва испыт. природы при Харьковском университете, 1915.– Т.47.–Вып. II
8. Зинова А.Д., Нагель А.А. Сравнительная характеристика исследованных озерно-речных систем Монче и Волчьей тундр // Материалы Мончегорской лимнологической экспедиции 1933 г.–Тр. отд. гидрологии Ленинградской обл. гидрологич. управления – Л., 1935
9. Моисеенко Т.И., Яковлев В.А. Антропогенное преобразование водных экосистем Кольского Севера. – Л.: Наука, 1990
10. Яковлев В.А. Гидробиологические исследования внутренних вод Кольского Севера. – Апатиты, 1991
11. Крогиус Ф.В. Предварительный отчет о работе экспедиции на Умбозере и озере Имандра летом 1930 г. // Изв. Лен. научно-исследоват. ихтиологич. института, 1931 – Т 13., вып. 1.
12. Герд С.В. Биоценозы бентоса больших озер Карелии. – Петрозаводск, 1949
13. Гибсс Л.М. правда о диоксинах.– Иркутск, 1998
14. Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. – Л.: Гидрометеиздат, 1990
15. Лапицкий, Правдин
16. Кашулин Н.А., Лукин А.А. Принципы организации ихтиологического мониторинга поверхностных вод // Эколого-географические проблемы Кольского Севера. – Апатиты, 1992.
17. Goldberg E.D. Synthetic organohaloides in the sea.– Proc. R. Soc. London, Ser. B., 1975 No. 189
18. Harvey G.R. Steinhauer W.G. Biogeochemistry of PCB and DDT in the North Atlantic Ocean.– Environmental Biogeochemistry.– V.1.– Ann. Arbor, Mich., Science Publ., inc., 1976
19. Bason C.W., Colborn T. U.S. Application and Distribution of Pesticides and Industrial Chemicals Capable of Disrupting Endocrine and Immune Systems, In Advances in Modern Environmental Toxicology Vol XXI: Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection, edited by T Colborn and C Clement, Princeton Scientific Publishing Co., Princeton, NJ, 1992

20. Nicholson W.J., Landrian P.J. Human Health Effects of Polychlorinated Biphenyls, In Dioxins and Health, Schecter, A. (ed), Plenum Press, New York, NY, 1994
21. AMAP Report 2000:3 PCB in the Russian Federation: Inventory and proposals for priority remedial actions. Centre For International Projects, Moscow, 2000

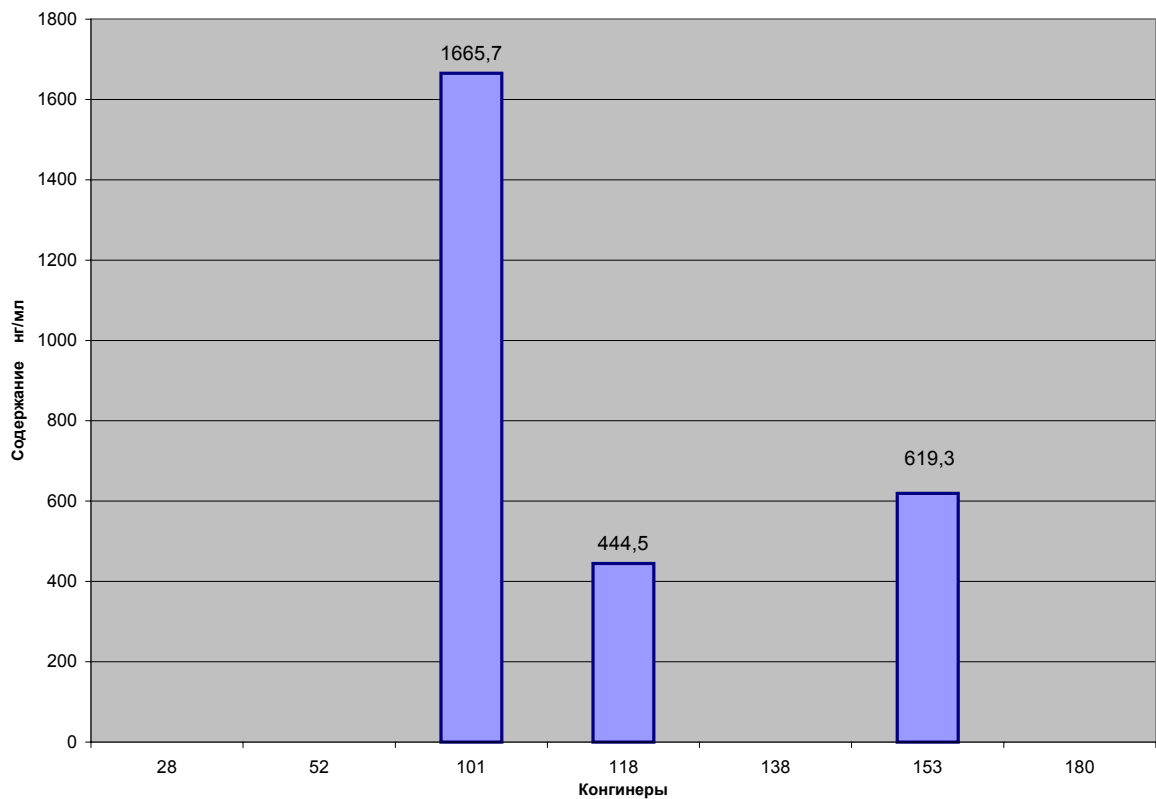
ПРИЛОЖЕНИЯ



Содержание ПХБ в трансформаторных маслах. Проба №3 1 филиал ОАО "КолЭнерго" Приложение 3

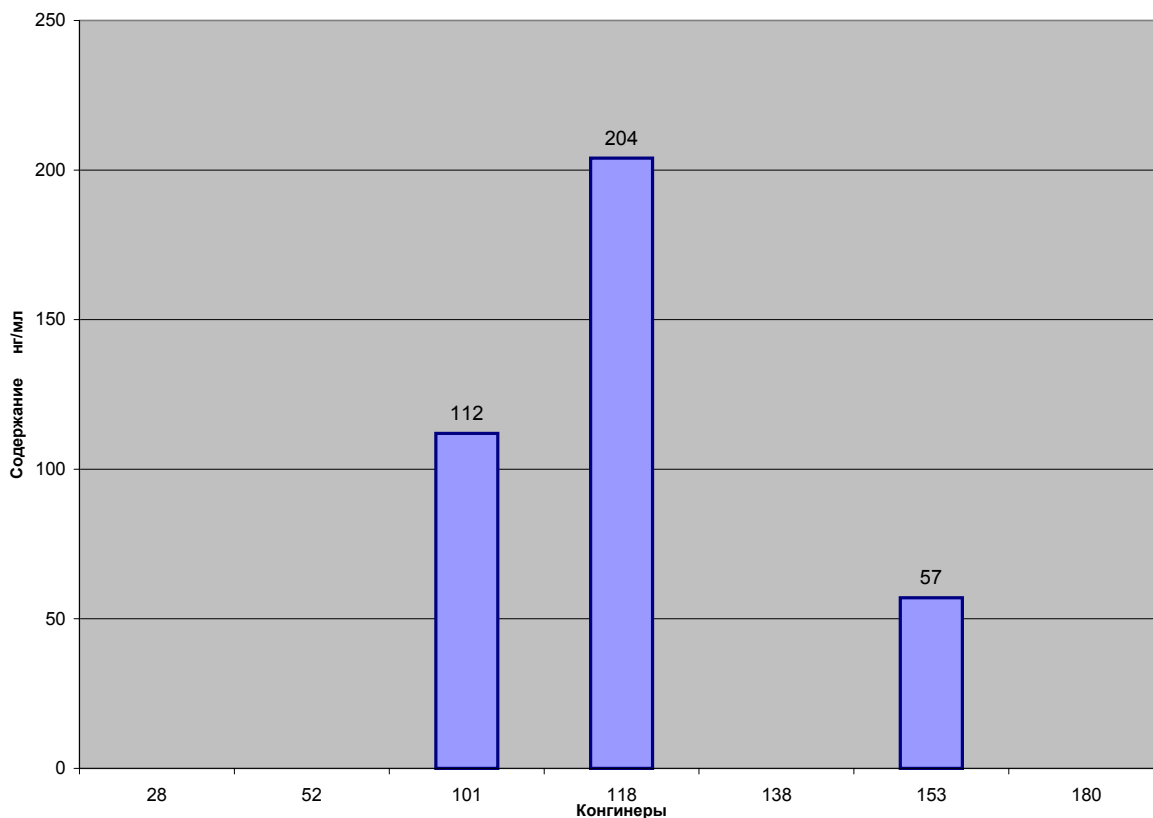


Содержание ПХБ в трансформаторных маслах. Проба №14. Апатитская ТЭЦ. Приложение 4



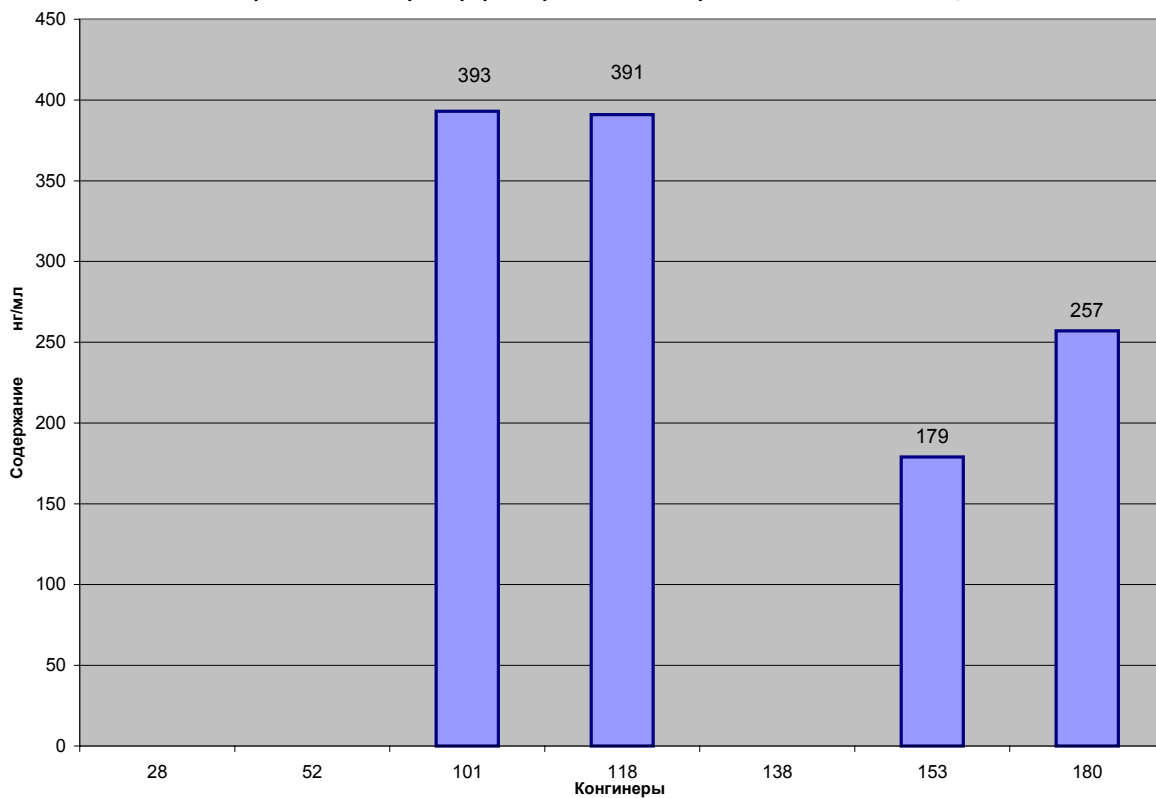
Содержание ПХБ в трансформаторных маслах. Проба №4 Апатитская ТЭЦ

Приложение 5



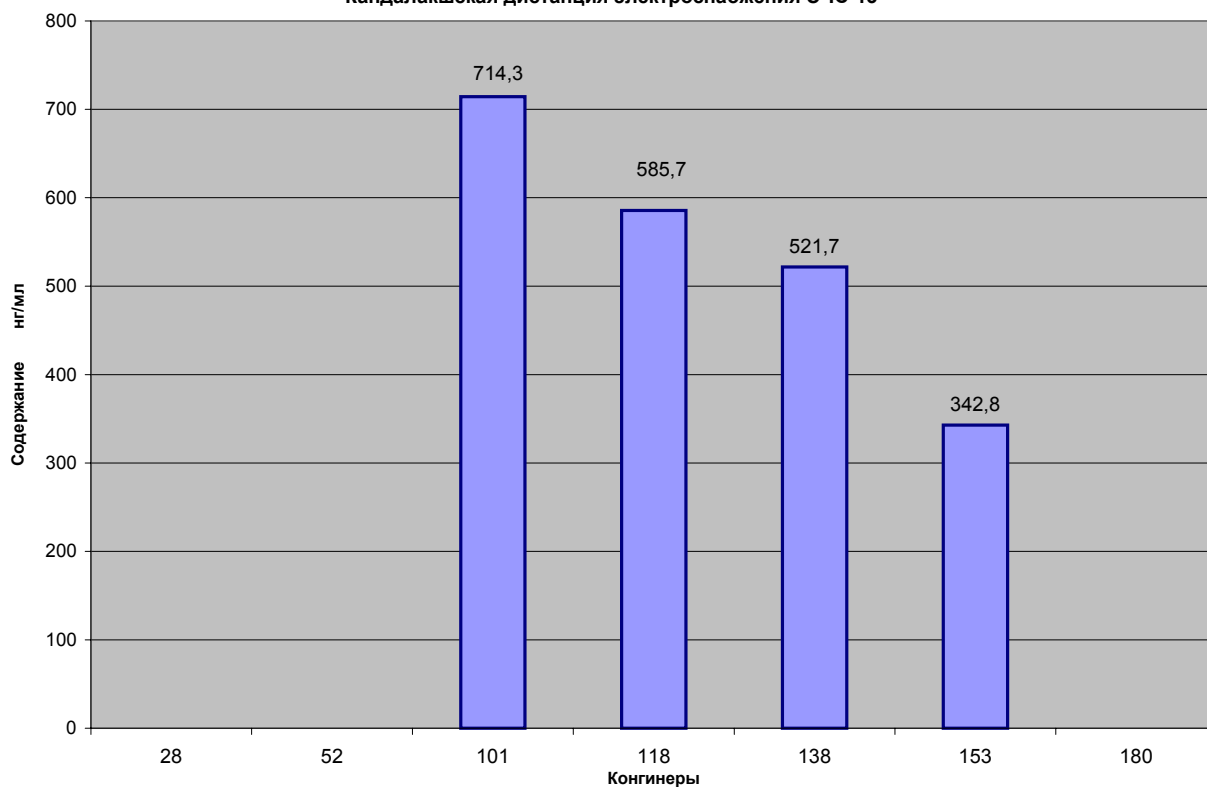
Содержание ПХБ в трансформаторных маслах. Проба №5. Апатитская ТЭЦ

Приложение 6



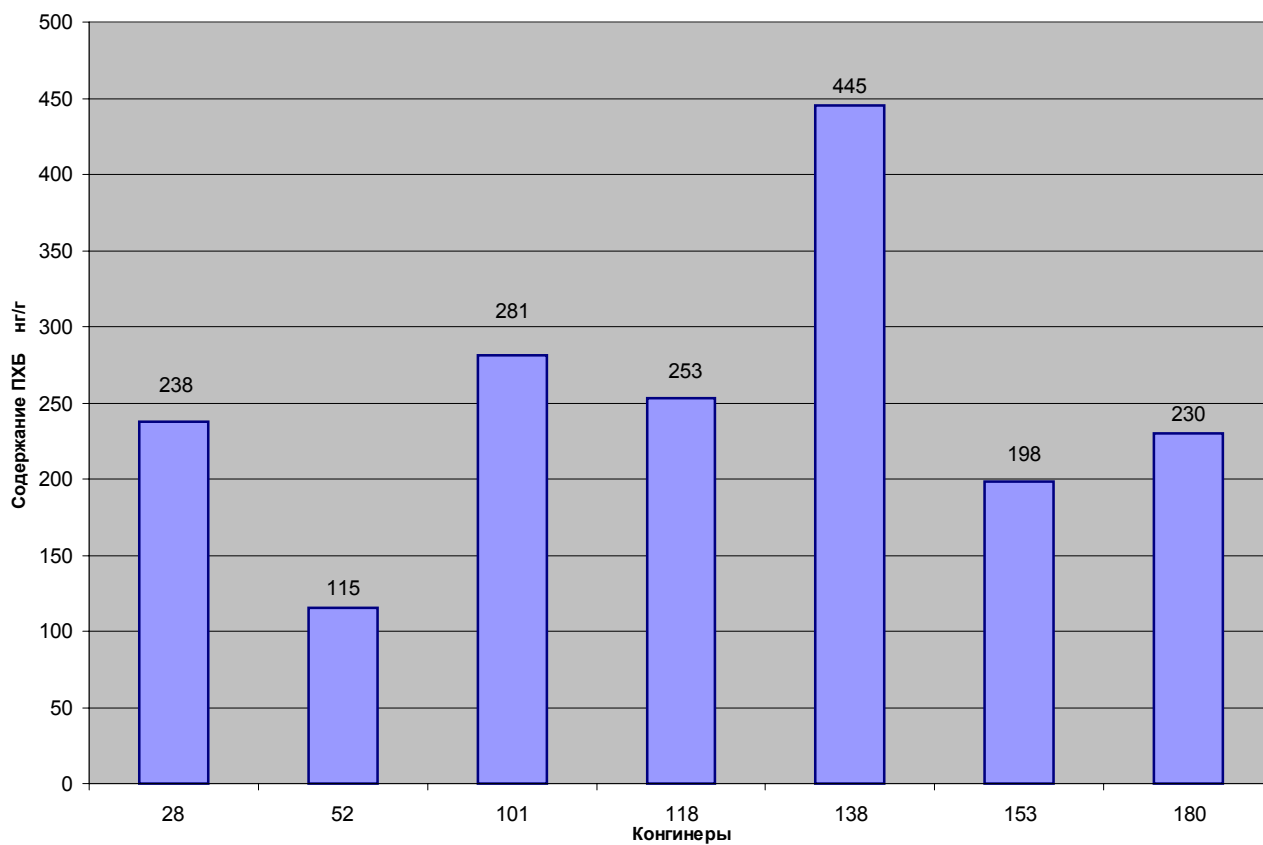
Содержание ПХБ в трансформаторных маслах. Проба №12.
Кандалакшская дистанция электроснабжения ЭЧС-13

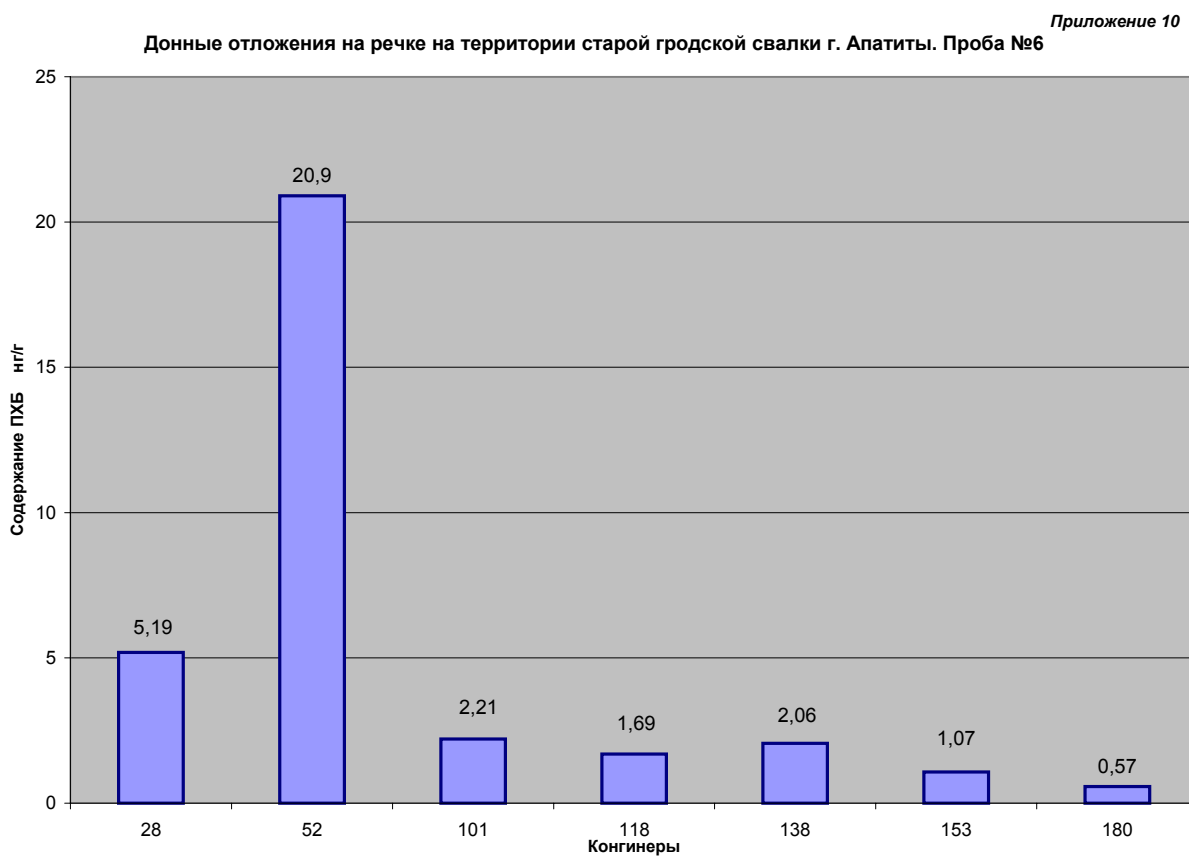
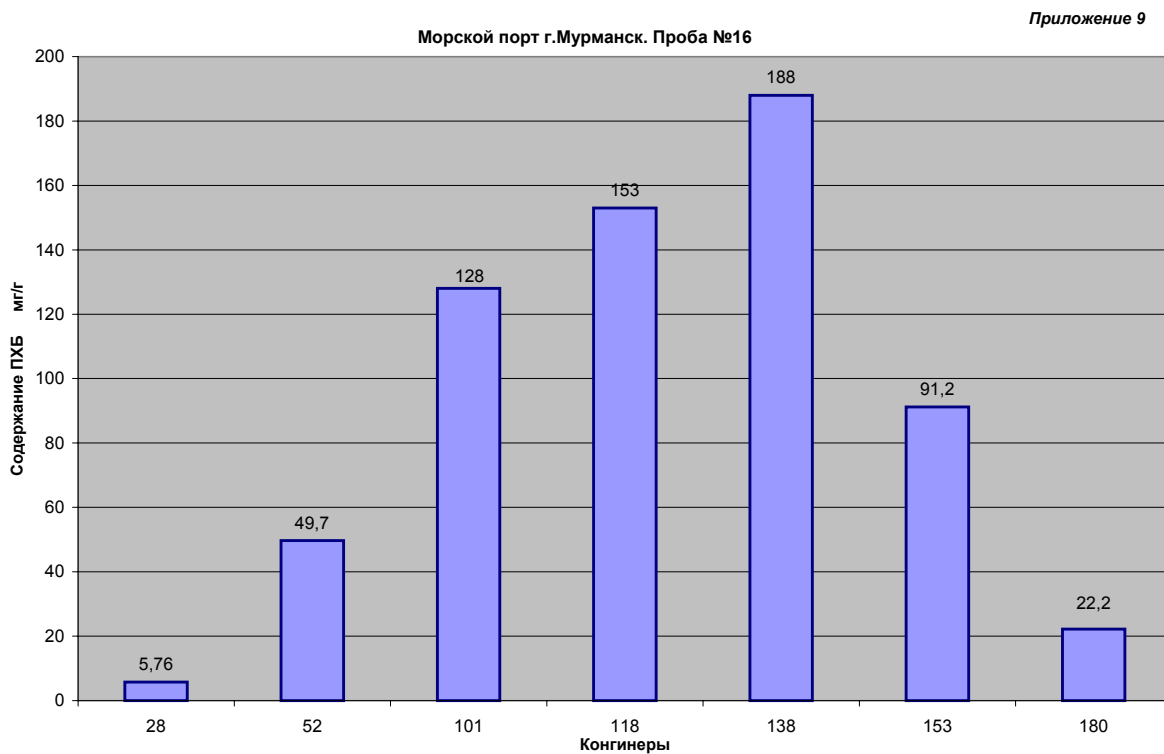
Таблица 7



Морской порт г.Мурманск Проба грунта №15

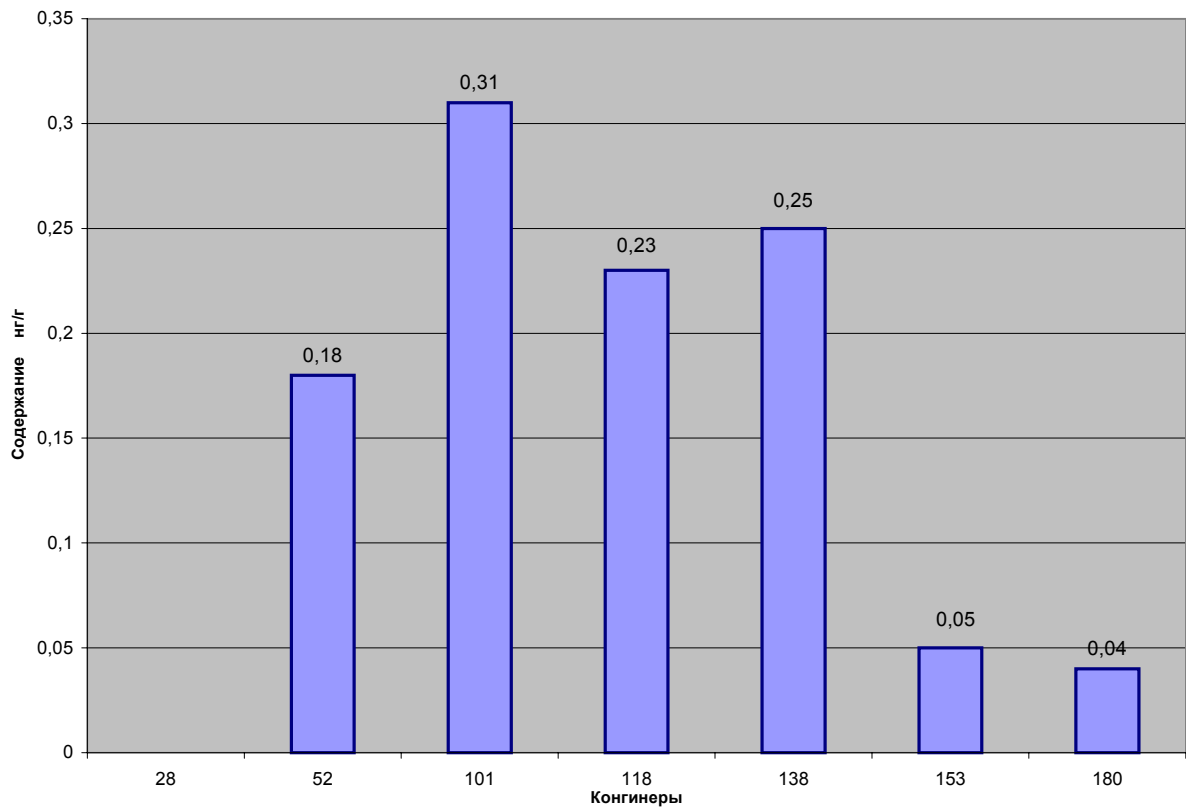
Приложение 8





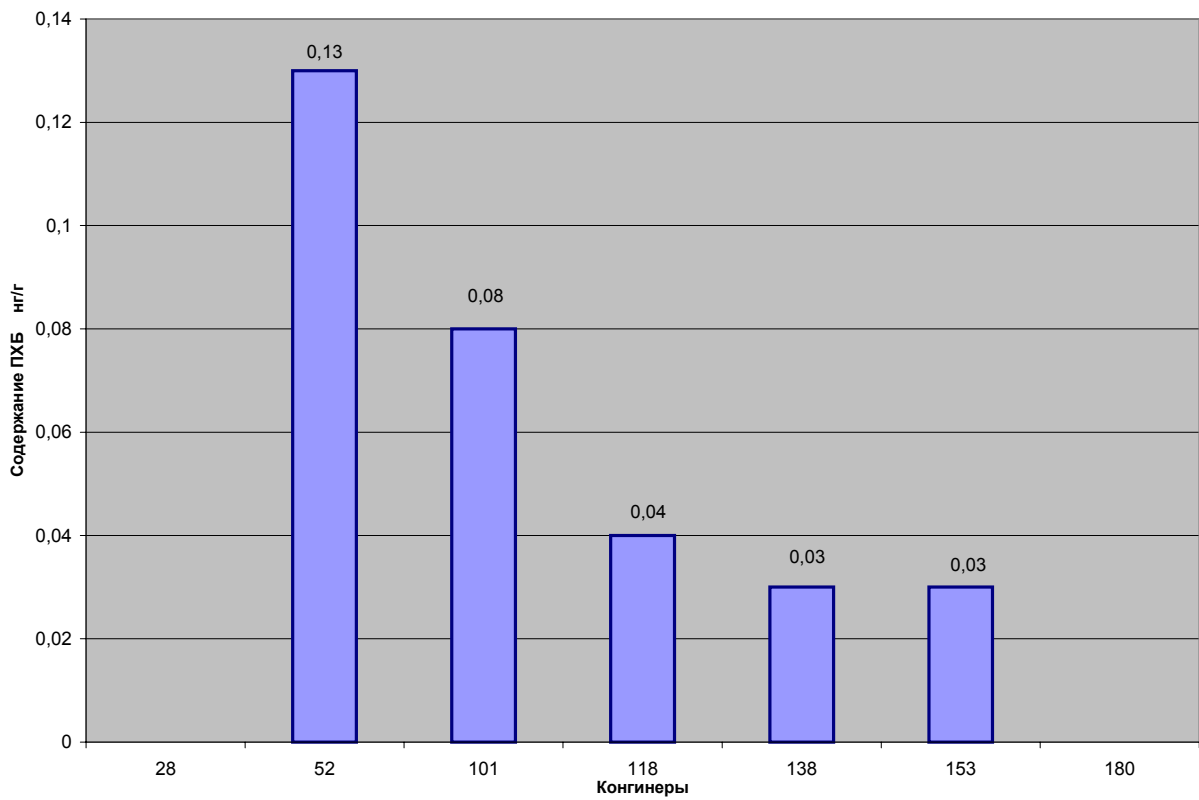
Содержание ПХБ в почве. Полигон хранения ТБО г. Апатиты. Проба №8

Приложение 11

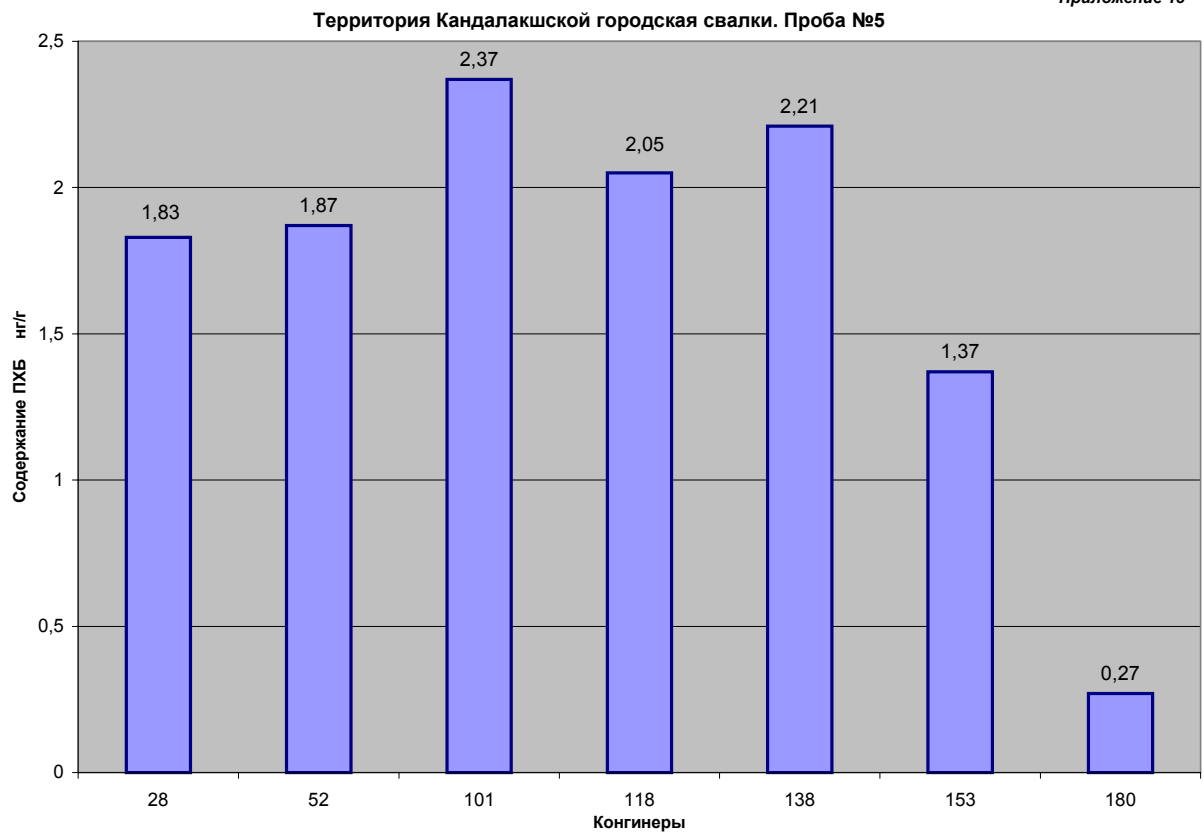


Проба грунта между трансформаторами Апатитской ТЭЦ. Проба №13.

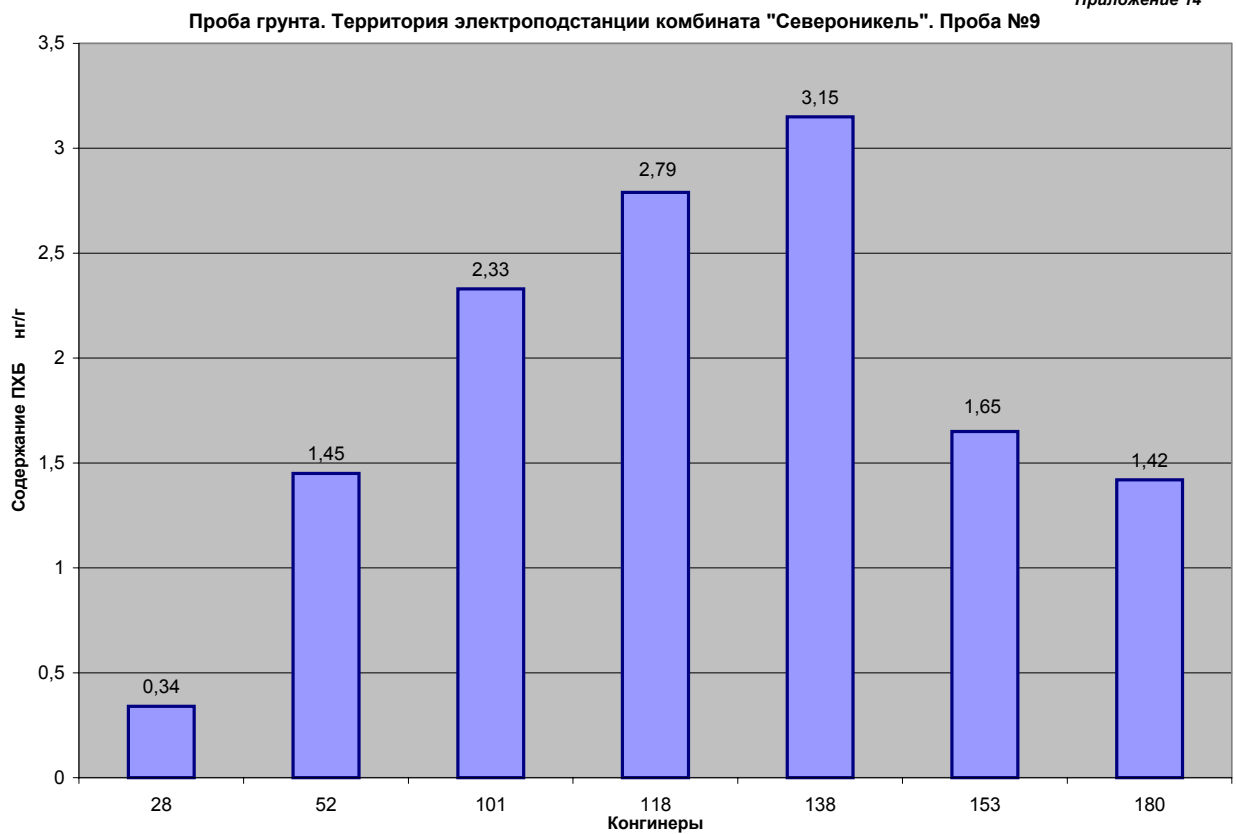
Приложение 12

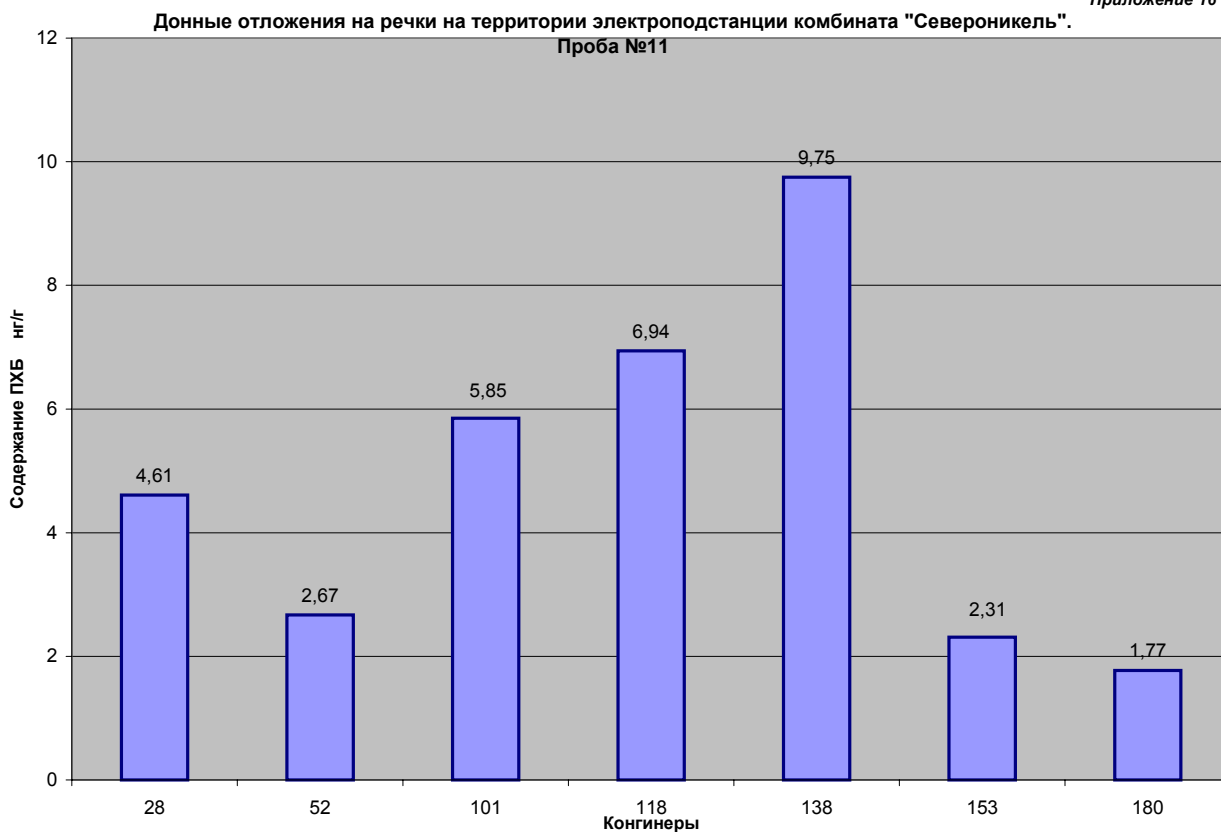
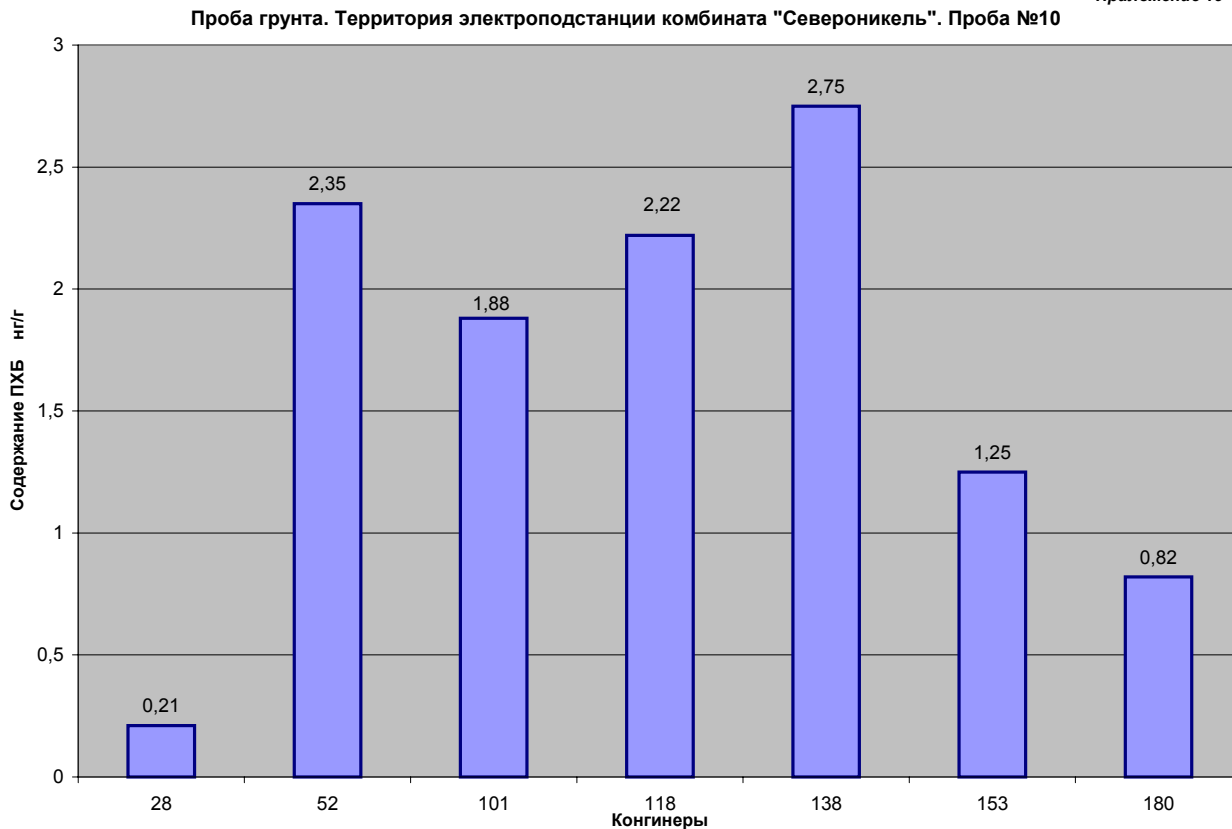


Приложение 13

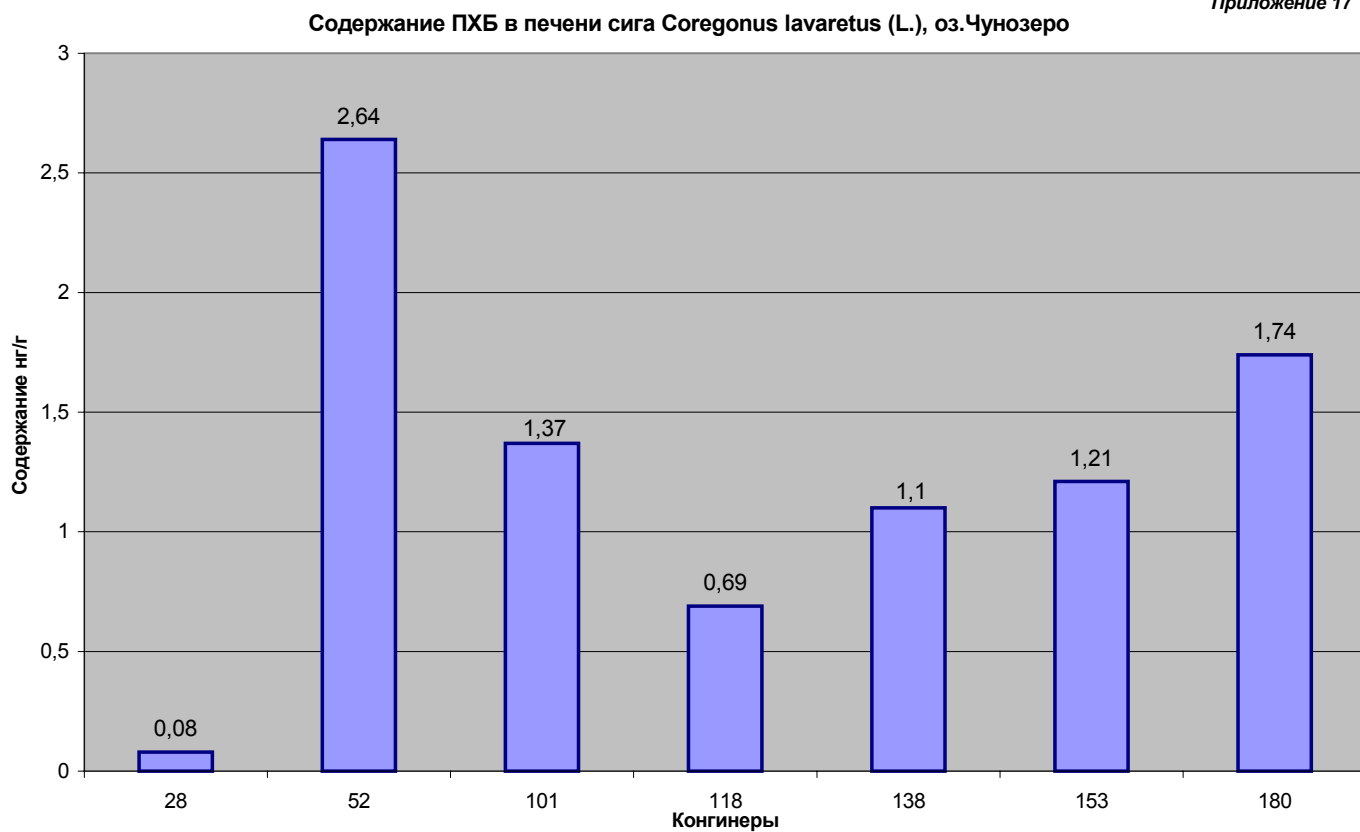


Приложение 14

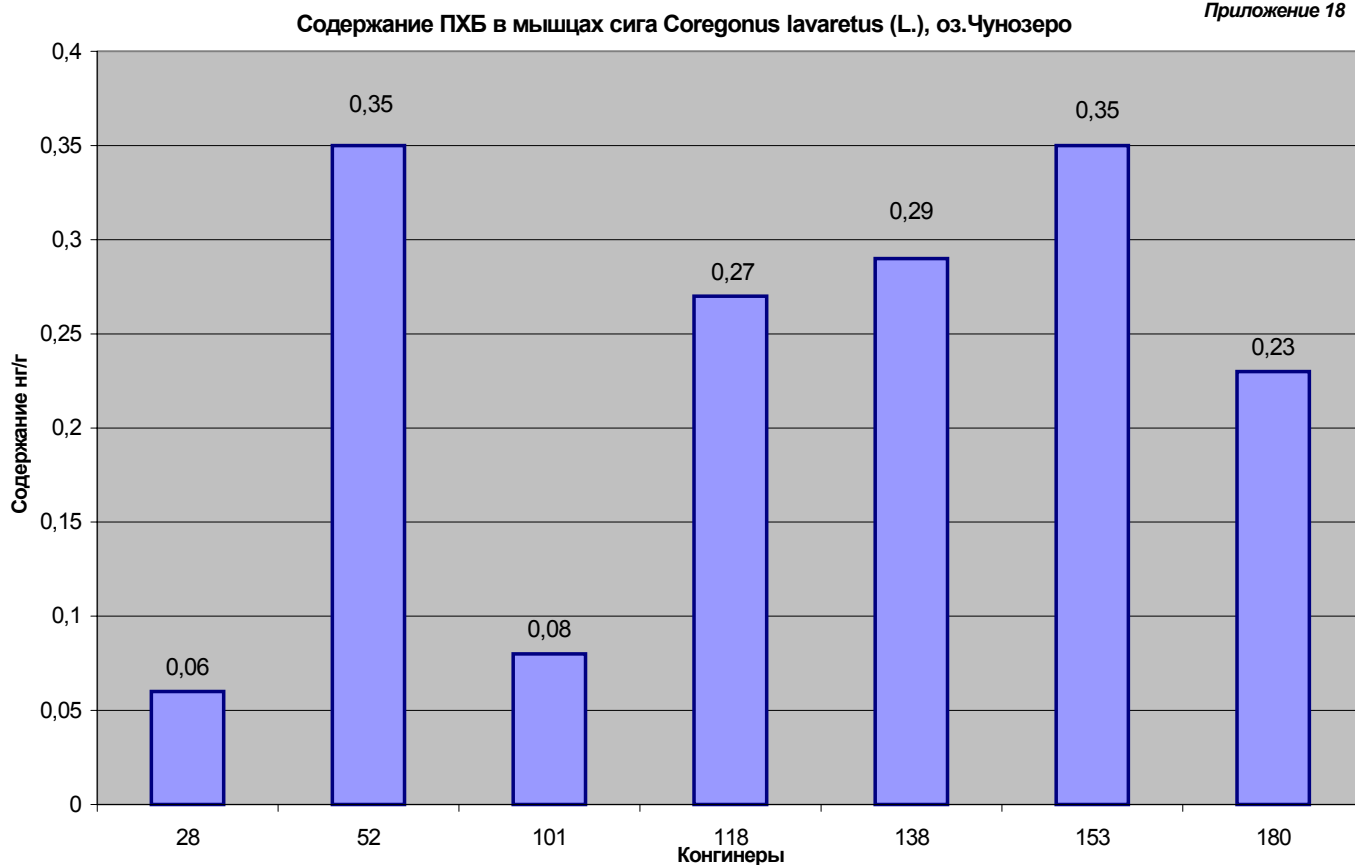


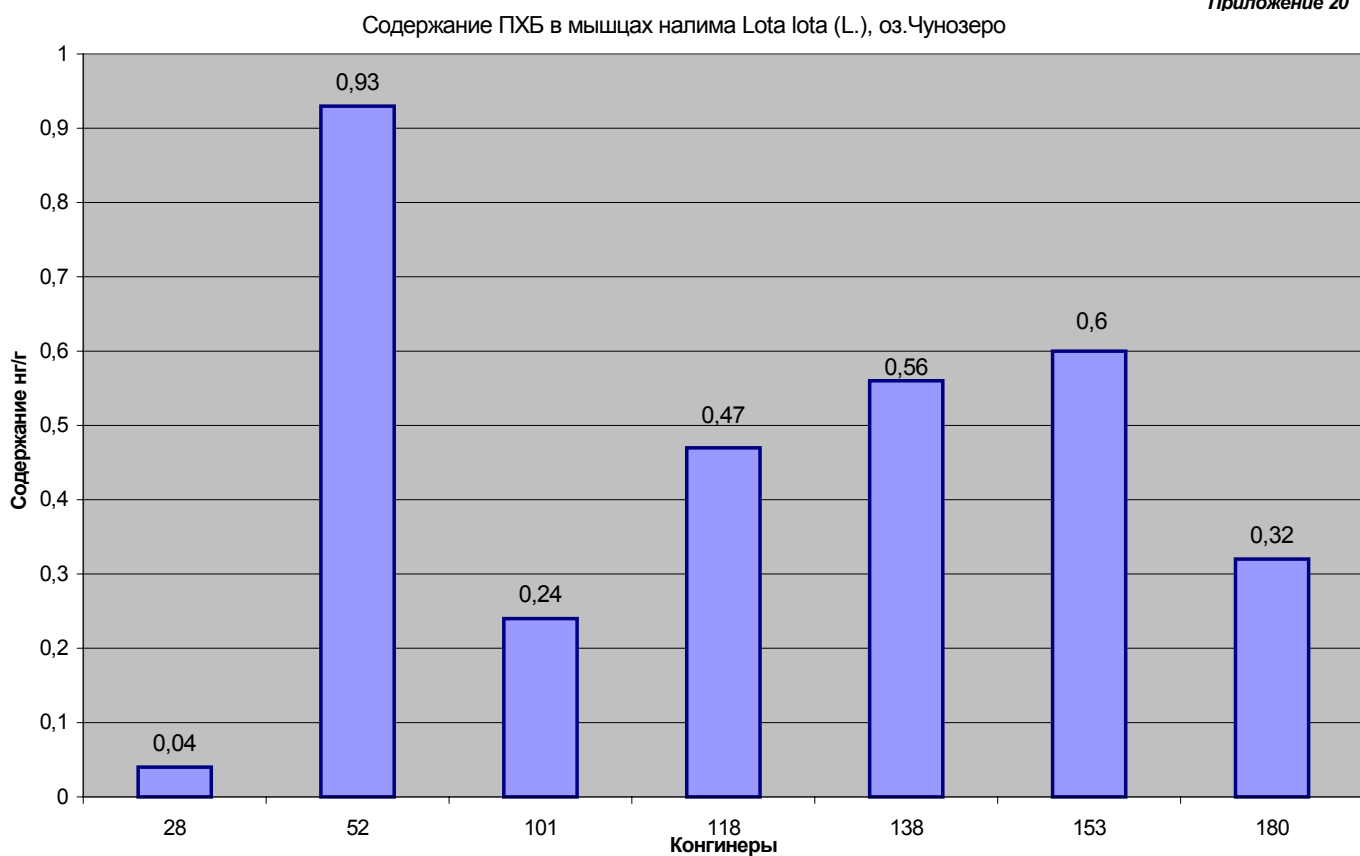
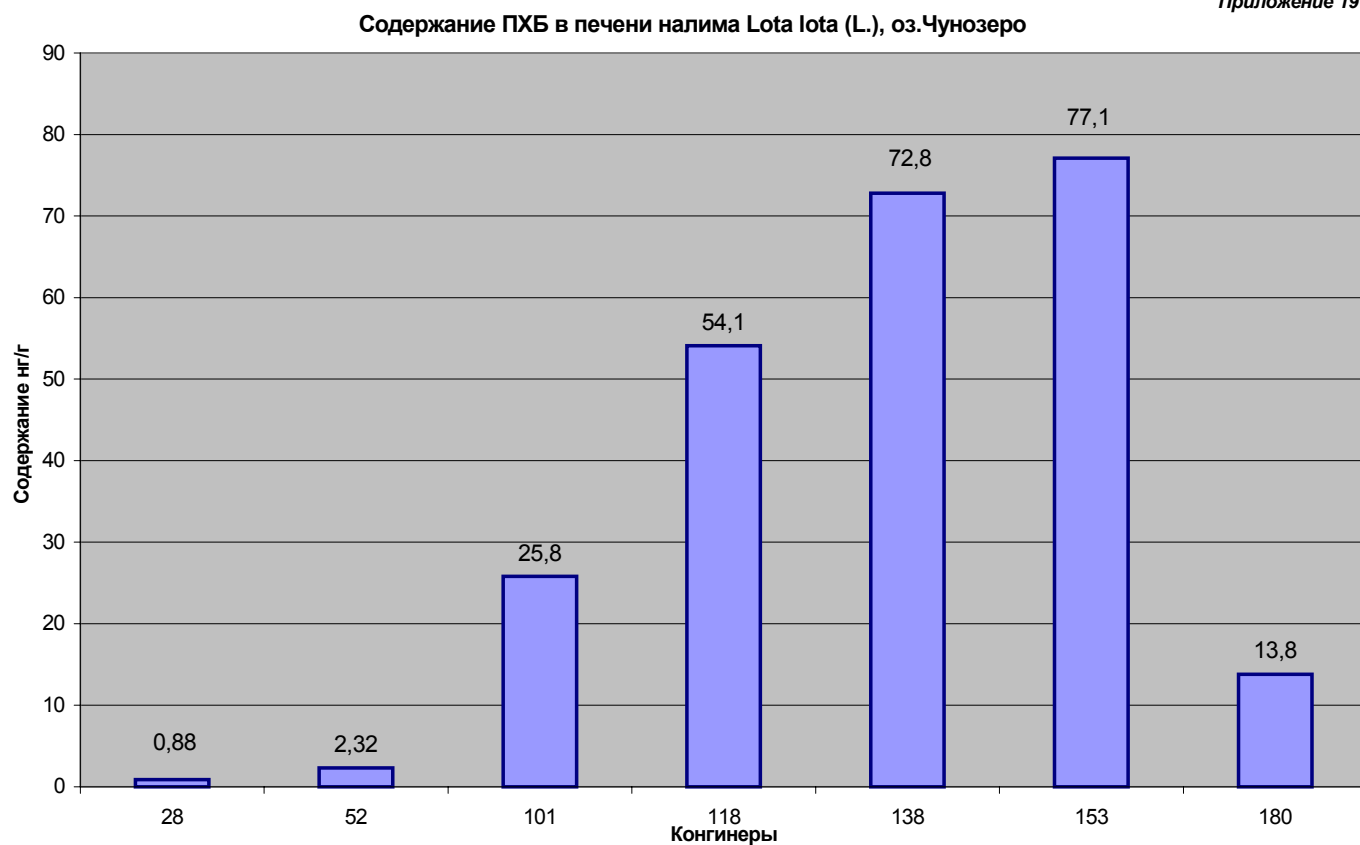


Приложение 17



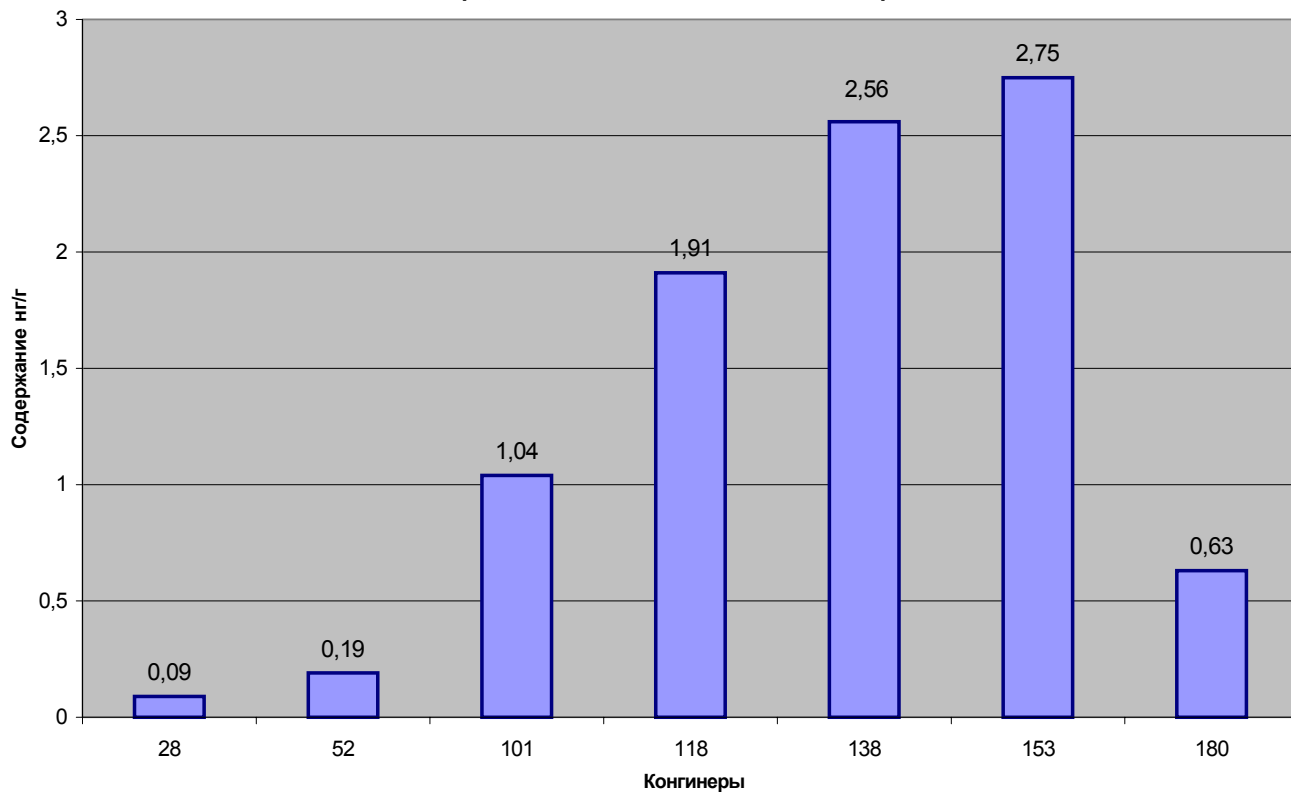
Приложение 18





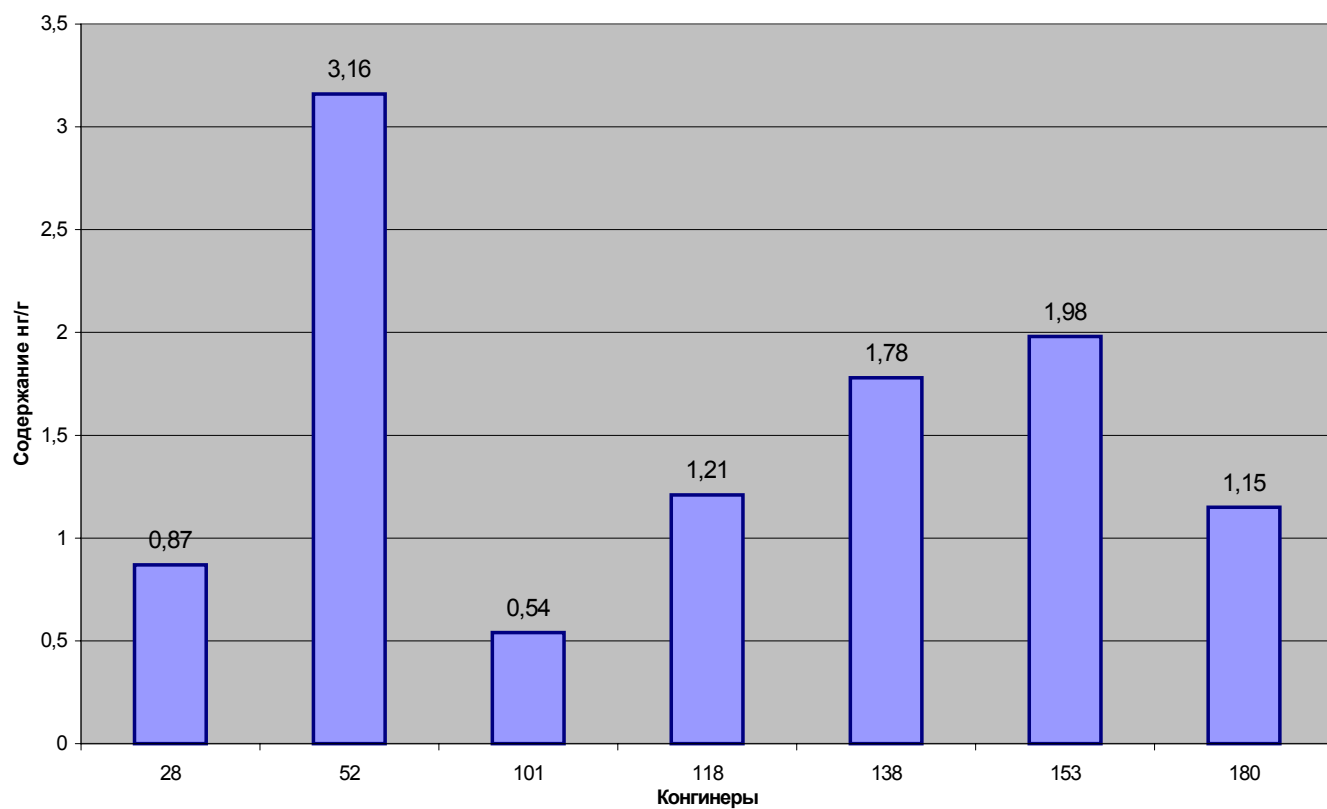
Приложение 21

Содержание ПХБ в мышцах сига *Coregonus Lavaretus* (L.), оз.Имандра, станция ихтиологического мониторинга.

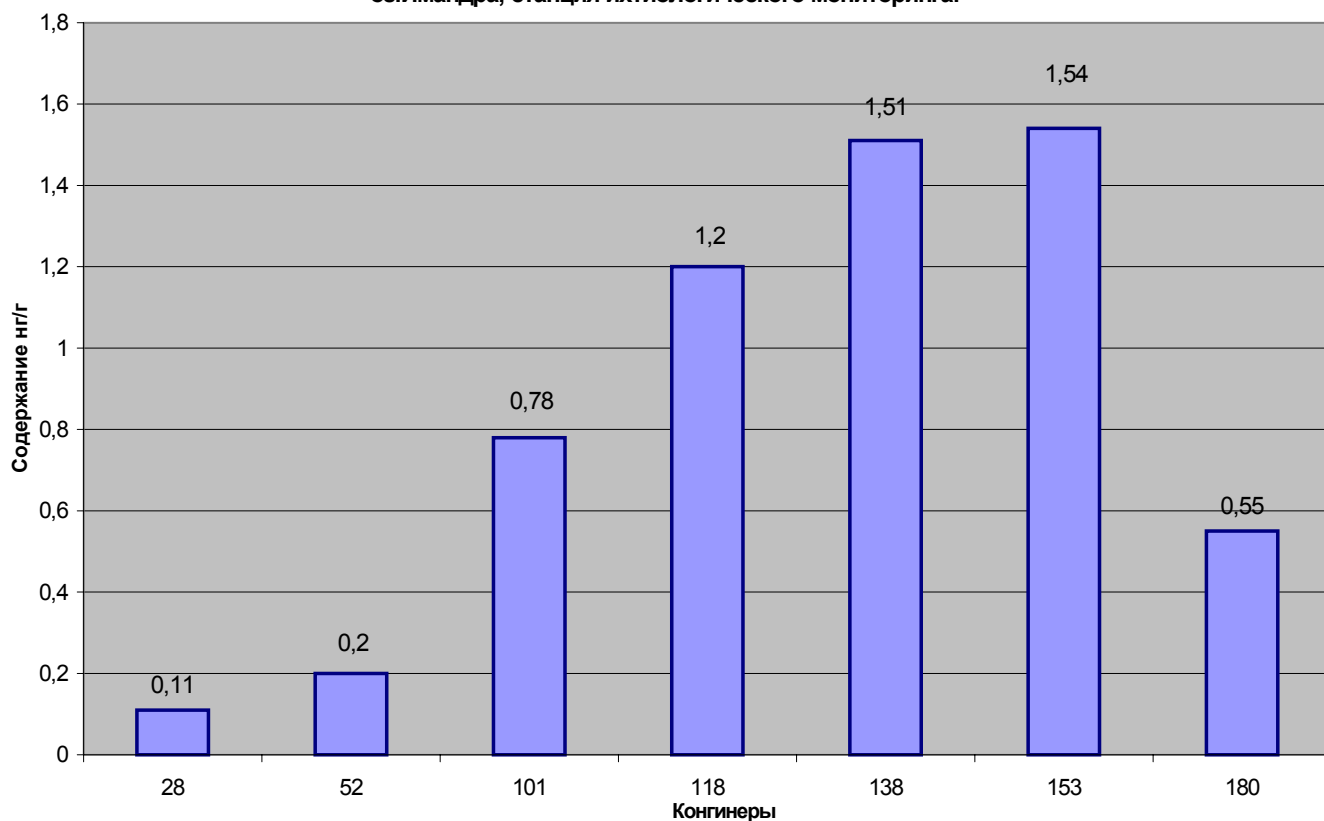


Приложение 22

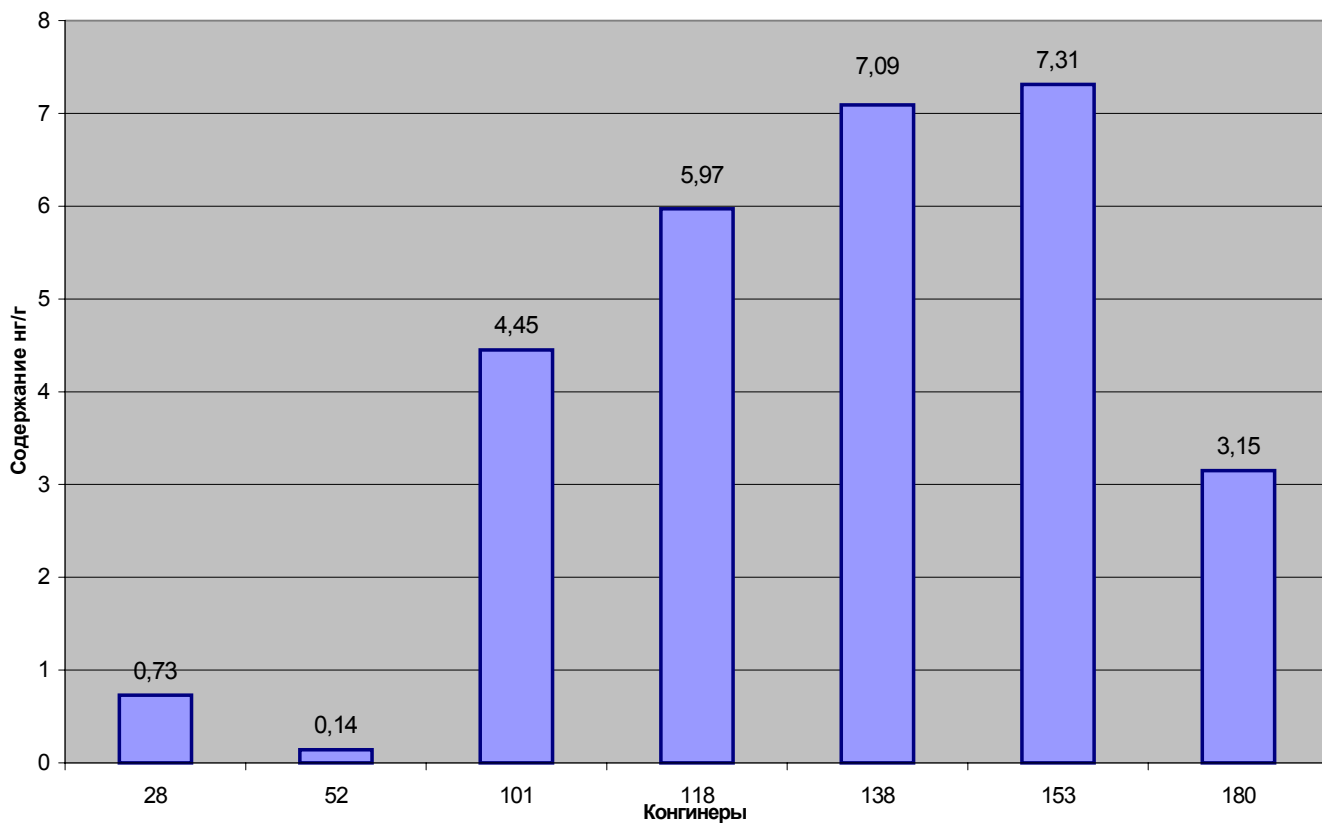
Содержание ПХБ в печени сига *Coregonus Lavaretus* (L.), оз.Имандра, станция ихтиологического мониторинга.



Содержание ПХБ в мышцах корюшки *Osmerus eperlanus* (L.), оз.Имандра, станция ихтиологического мониторинга.

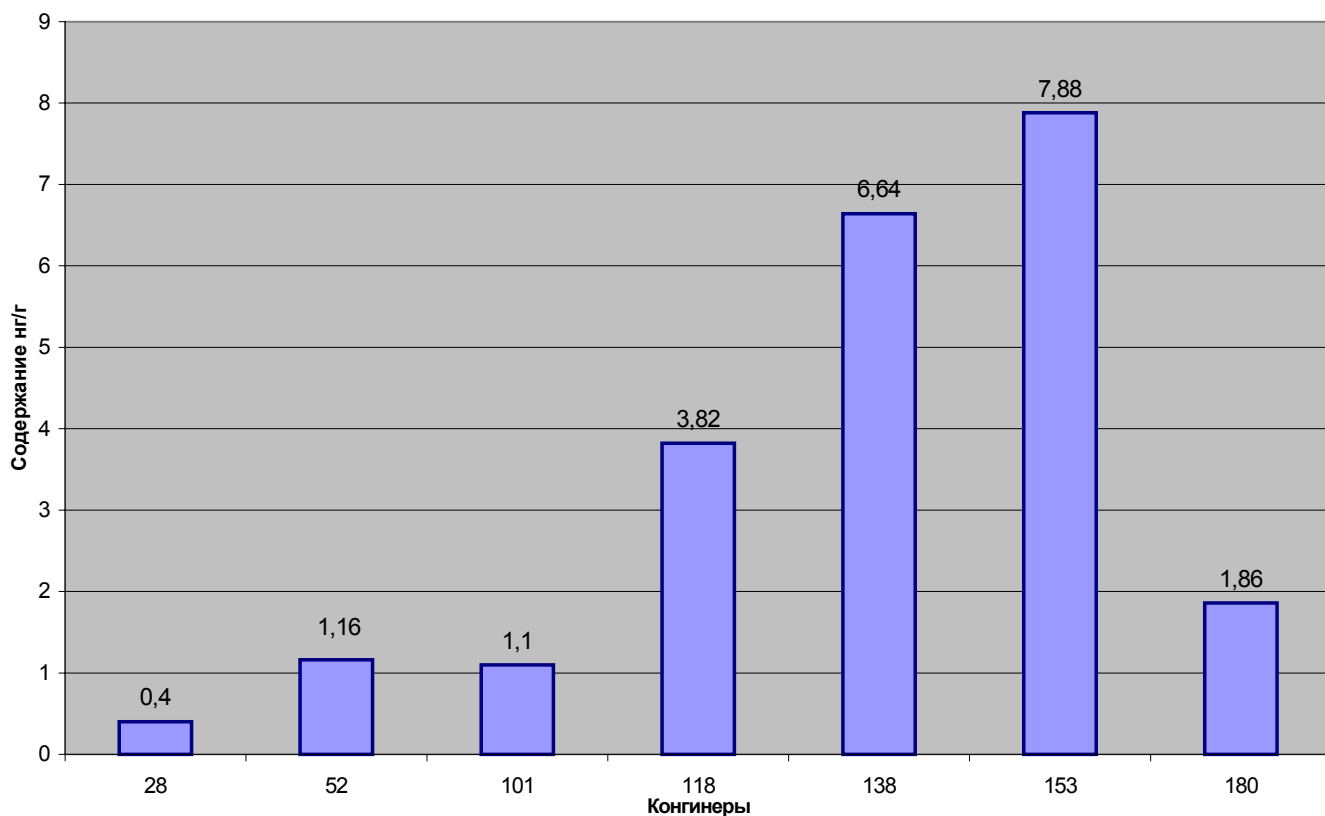


Содержание ПХБ в печени корюшки *Osmerus eperlanus* (L.) оз.Имандра, станция ихтиологического мониторинга.



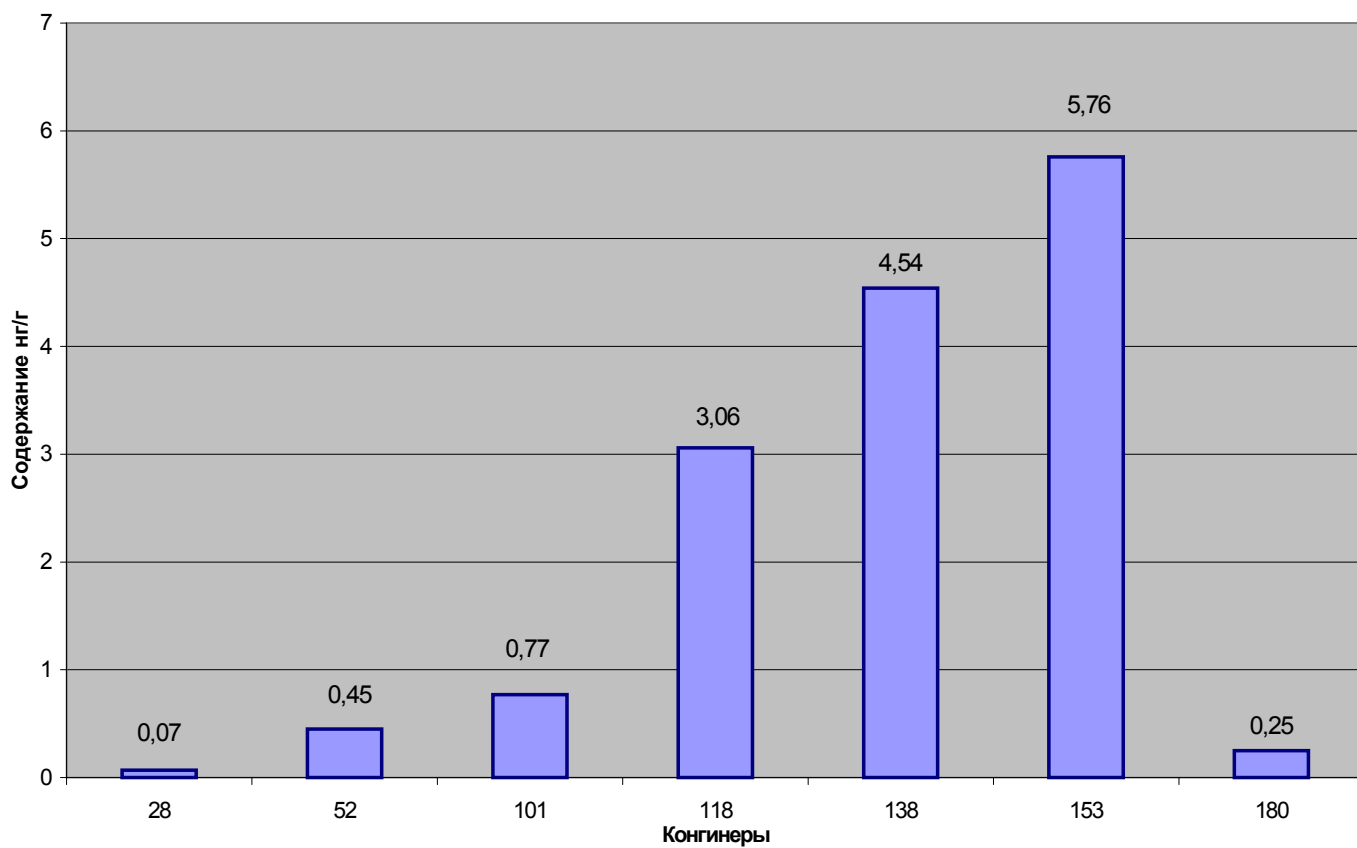
Содержание ПХБ в печени сига *Coregonus lavaretus* (L.), оз.Имандра, губа Белая

Приложение 25



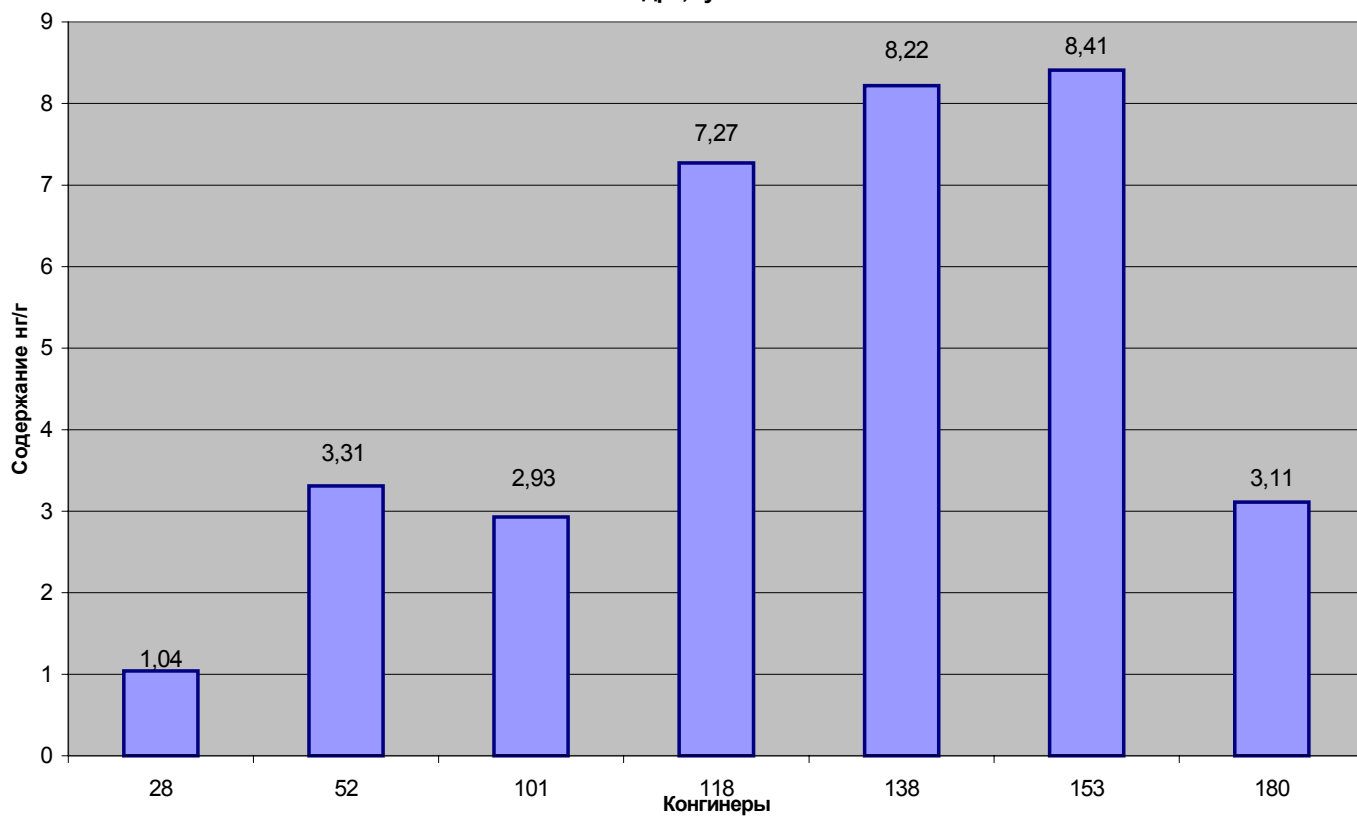
Содержание ПХБ в мышцах сига *Coregonus lavaretus* (L.), оз.Имандра, губа Белая

Приложение 26



Содержание ПХБ в печени корюшки *Osmerus eperlanus* (L.), оз.Имандра, губа Белая

Приложение 27



Содержание ПХБ в мышцах корюшки *Osmerus eperlanus* (L.), оз.Имандра, губа Белая

Приложение 28

